



Les condensats saisonniers de Mars : étude expérimentale de la formation et du métamorphisme de glaces de CO₂

Florence Grisolles

► To cite this version:

Florence Grisolles. Les condensats saisonniers de Mars : étude expérimentale de la formation et du métamorphisme de glaces de CO₂. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : . tel-01010519

HAL Id: tel-01010519

<https://theses.hal.science/tel-01010519>

Submitted on 19 Jun 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Florence Grisolle

Thèse dirigée par **Bernard Schmitt** et **Pierre Beck**

préparée au sein

de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble

et de Ecole Doctorale Terre, Univers, Environnement

Les condensats saisonniers de Mars : étude expérimentale de la formation et du métamorphisme de glaces de CO₂

Thèse soutenue publiquement le **20 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. François Costard

DR, Laboratoire Interactions et Dynamique des Environnements de Surface,
Université Paris-Sud, Président

Mme Cathy Quantin-Nataf

MCF, HdR, Laboratoire de Géologie de Lyon, Université Claude Bernard,
Rapporteur

M. François Forget

DR, Laboratoire de Météorologie Dynamique, UPMC Paris 6, Rapporteur

M. Paul Duval

DR, Collaborateur bénévole, laboratoire de Glaciologie et Géophysique de
l'Environnement, Grenoble, Examineur

M. Antoine Pommerol

Chercheur, Physikalisches Institut, Université de Bern, Suisse, Examineur

M. Bernard Schmitt

DR, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, Directeur de thèse

M. Pierre Beck

MCF, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, Co-Directeur de
thèse



à Isabelle Blanc et Anne Delochre

Résumé

Le cycle climatique actuel de Mars entraîne la formation d'une couche de condensats saisonniers à la surface des régions de hautes latitudes pendant la nuit polaire ; elle sublime au printemps avec le retour de l'insolation. Les instruments spatiaux ont fourni de nombreuses informations sur l'évolution spatio-temporelle et les propriétés thermodynamiques de ces dépôts, composés majoritairement de CO₂. Le but de cette thèse est de compléter leur étude par une approche expérimentale visant à améliorer leur caractérisation et à connaître la microphysique associée. La conception d'un dispositif expérimental CarboNIR a permis l'étude d'analogues dans un environnement contrôlé. Les expériences sur des échantillons de CO₂, à l'équilibre ou non, ont abouti à des condensats avec diverses tailles de grains (de la dizaine de microns à plusieurs millimètres) et porosités (de 0 à 50% environ). Les spectres en réflectance associés montrent des différences caractéristiques. Des *slabs* compacts de glace de CO₂, translucides ou transparents, ont été obtenus par métamorphisme d'une couche de neige poreuse ou par condensation directe. Les bilans de flux thermiques renseignent sur les apports calorifiques du dispositif expérimental à l'échantillon et les processus de sublimation-condensation que subit celui-ci, via des transports de matière et d'énergie qui peuvent s'effectuer à travers la porosité. L'application de contraintes thermodynamiques aux échantillons de CO₂ permet de déterminer leur évolution vis-à-vis de paramètres ciblés. Les résultats améliorent la compréhension des évolutions microphysiques des condensats saisonniers en réponses aux conditions thermiques locales à la surface de Mars. Les résultats expérimentaux mis en parallèle avec les observations martiennes aideront à l'interprétation de ces dernières, tout comme ils permettront de mieux contraindre les modèles de transfert radiatif et les GCM.

Summary

The current climate of Mars causes the formation of seasonal condensates on the surface of high-latitude regions during the polar night. This layer sublimates when exposed to sun in spring. Spatial instruments have enabled to study the spatial and temporal evolution and thermodynamic properties of the CO₂-mainly deposits. The aim of this thesis is to supplement this research by laboratory experimentation in order to improve the knowledge of the condensates properties and microphysical process. An experimental set-up, CarboNIR, has been conceived to manipulate analogous ices in controlled environment. The experiments on CO₂, at equilibrium or nonequilibrium, create various grain size (from about ten microns to several millimeters) and porosity (from 0 to 50% approximately) condensates. The corresponding near-infrared reflectance spectra show specific differences. Compact CO₂ slab ices, translucent or with highly transparency, can be formed by thermal metamorphism of porous snow or by direct condensation of gas. Thermal fluxes balance in the system highlights heat fluxes supplied by the set-up to the sample and the sublimation-condensation process occurring in it, with matter and energy transfers through the porosity. Thermal and pressure constraints on the ice samples enable to determine the evolution according to specific parameters, and therefore to comprehend the seasonal condensates microphysical evolution associated with local thermal conditions on Mars polar regions. Accuracy of radiative transfer models and GCM, as well as interpretation of Martian monitoring data will be improved by the confrontation with the experimental results.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Cathy Quantin-Nataf et François Forget qui ont assumé les rôles de rapporteurs de cette thèse et ont permis d'améliorer le travail final par leurs nombreux commentaires. Je remercie également Paul Duval et Antoine Pommerol pour leur implication au sein du jury, de même que François Costard qui en assurera la présidence.

Je remercie du fond du cœur (et de mon cerveau fraîchement rempli) mes deux directeurs, Bernard et Pierre, sans qui cette épopée n'aurait même pas commencé. Cela a été un grand honneur pour moi que vous m'accordiez votre confiance il y a plus de trois ans maintenant. Nous sommes arrivés à bon port, et la liberté que vous m'avez accordée dans l'orientation de mes travaux n'y est assurément pas pour rien. Un grand merci pour votre patience et votre compréhension. Je garderai une admiration certaine pour vous ; à ce propos comme dirait mon "grand-frère de thèse" Thomas : "Bernard a dû être une molécule de CO₂ dans une vie antérieure, il connaît trop bien les processus" (si si Tom tu l'as dit).

Le déroulement de ma thèse n'aurait pas été possible sans Olivier Brissaud, qui a mis ses ô combien multiples compétences d'ingénieur au service de "ma" manip. Tant pour la créer que pour résoudre les dix mille –au bas mot– pannes et problèmes en tous genres survenus intempestivement. L'expérimentation est un chemin de croix ! Les majuscules s'imposent, MERCI Olivier pour ton efficacité, pour te rendre toujours disponible alors que tu es sur tous les fronts et pour ta gentillesse rare.

Et que dire de Pierre-Olivier et son travail herculéen de coaching... Très cher POP, tu as mené avec maestria ta fonction au sein du CST pour m'apporter un soutien et des conseils qui ont abouti à ce que ce manuscrit ait aujourd'hui le droit d'être publié. Tu m'as permis de croire que c'était possible ! Et ton aide a été précieuse au-delà de la thèse en elle-même (car après tout, qu'est-ce qu'une thèse dans une vie, hein ?).

J'ai eu grand plaisir à faire partie du LPG devenu IPAG. Je remercie vivement Laurène, co-bureau cinq étoiles (je ne vais pas écrire tout le bien que je pense de toi car je suis limitée en nombres de chapitres mais merci pour nos discussions sur tout, pour ton aide pour la préparation du pot de soutenance ... pour ton amitié en fait). Je pense également à Thomas (pré-cité), Lydie, Marion, Ulysse, Cyril et Cécile. Je salue de même Chantal, Alain, Jean, Eric, Roland, Mathieu, Sylvain, Stéphane, Véronique, Yves, Frod, Wlodek... ainsi que les plus jeunes : Mael (tu vois t'y es !), Mathilde, Ilaria, Stefano, Yann, David, Sylvain, sans oublier Alexandre bien sûr. Merci à tous de me rendre déjà nostalgique d'avoir quitté le bâtiment D.

D'un campus à l'autre, j'ai une pensée pour mes amis de fac d'Orsay dont Aurél, Palminémo, Pompon et Quichon. D'autre part je remercie énormément Céline Cap qui a été mon lien social avec le monde réel ces trois dernières années. Mes parents pour ce qu'ils ont fait pour moi jusqu'à la thèse. Mes sœurs aussi, y compris pour avoir à l'occasion veillé sur Choup's et Gros Loulou. Ces derniers, mes compagnons d'infortune, ont toute leur place dans cette section et comme il faut garder le meilleur pour la fin elle leur sera réservée.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Résumé / Summary | 5 |
| Introduction | 13 |
| 1 Condensats saisonniers martiens | 15 |
| 1.1 Mars | 16 |
| 1.1.1 Quelques caractéristiques de Mars | 16 |
| 1.1.2 Le cycle des saisons | 16 |
| 1.1.3 Les régions polaires de Mars | 17 |
| 1.1.4 L'atmosphère actuelle | 19 |
| 1.2 Condensats saisonniers | 22 |
| 1.2.1 Formation | 22 |
| 1.2.2 Composition et distribution | 26 |
| 1.2.3 Taille de grains et densité lors de la formation | 29 |
| 1.2.4 Evolution spatio-temporelle | 33 |
| 1.3 Problématique de la thèse | 41 |
| 2 Propriétés thermodynamiques du CO₂ | 43 |
| 2.1 Transitions de phases | 44 |
| 2.1.1 Phases d'un corps | 44 |
| 2.1.2 Chaleur latente et enthalpies de transition | 45 |
| 2.1.3 Equation de Clapeyron | 45 |
| 2.2 Métamorphisme | 45 |
| 2.3 Transferts thermiques | 47 |
| 2.3.1 Rayonnement | 47 |
| 2.3.2 Conduction | 51 |
| 2.4 Le dioxyde de carbone | 53 |
| 2.4.1 Constantes caractéristiques du CO ₂ | 53 |
| 2.4.2 Equation d'état du CO ₂ | 54 |
| 2.4.3 Chaleur latente de changement d'état du CO ₂ | 56 |
| 2.4.4 Cristallisation | 56 |
| 2.5 Thermodynamique de l'objet d'étude | 59 |
| 2.5.1 Applications préliminaires en vue d'étude expérimentale | 59 |
| 2.5.2 Bilan énergétique local sur Mars | 59 |
| 2.6 Conclusion du chapitre | 61 |
| 3 Le dispositif CarboNIR | 63 |
| 3.1 Objectifs et composants du montage | 64 |
| 3.1.1 Cahier des charges | 64 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.1.2 | Développement d'une cellule environnementale | 67 |
| 3.1.3 | Enceinte à vide | 68 |
| 3.1.4 | Contrôle des températures | 69 |
| 3.1.5 | SERAC | 73 |
| 3.1.6 | Contrôle des pressions | 73 |
| 3.1.7 | Raccords et vannes | 74 |
| 3.1.8 | Matériel photographique | 75 |
| 3.1.9 | Formation d'échantillon de CO ₂ | 76 |
| 3.2 | Optimisations | 77 |
| 3.2.1 | Injection de gaz dans l'enceinte | 77 |
| 3.2.2 | Peinture | 77 |
| 3.2.3 | Arrivée du gaz dans la cellule | 78 |
| 3.3 | Dispositifs expérimentaux | 81 |
| 3.4 | Conclusion du chapitre | 84 |
| 4 | Spectrophotométrie infrarouge | 85 |
| 4.1 | La spectroscopie comme méthode d'analyse | 86 |
| 4.1.1 | Spectrophotométrie | 86 |
| 4.1.2 | Définitions pour la spectrophotométrie | 86 |
| 4.2 | Caractérisation des condensats martiens | 89 |
| 4.2.1 | Absorptions caractéristiques des glaces de CO ₂ et H ₂ O | 89 |
| 4.2.2 | Utilisation pour l'étude de Mars par télédétection | 90 |
| 4.2.3 | Force de bande | 91 |
| 4.2.4 | Modélisation avec Spectrimag | 93 |
| 4.2.5 | Ce que les spectres nous apprennent | 93 |
| 4.3 | Utilisation expérimentale de la spectrophotométrie | 94 |
| 4.3.1 | Le spectrogonio-radiomètre | 94 |
| 4.3.2 | Tests spectraux de CarboNIR | 98 |
| 4.3.3 | Application préliminaire : spectres de condensation de H ₂ O sur glace CO ₂ | 104 |
| 4.4 | Conclusion du chapitre | 109 |
| 5 | Glaces de CO₂ formées par condensation directe | 111 |
| 5.1 | Slab de CO ₂ créé par apport de gaz | 112 |
| 5.1.1 | Croissance | 112 |
| 5.1.2 | Equilibration en système fermé | 120 |
| 5.1.3 | Propriétés des cristaux | 123 |
| 5.1.4 | Cas particulier : condensation sur minéraux | 131 |
| 5.1.5 | Discussion | 136 |
| 5.2 | Evolution et sublimation du slab | 136 |
| 5.2.1 | Effets de variations thermiques fortes | 137 |
| 5.2.2 | Effets du pompage dans la cellule | 139 |
| 5.2.3 | Cas particulier : sublimation en présence de minéraux | 147 |
| 5.3 | Condensation de glace non compacte | 149 |
| 5.3.1 | Mise en œuvre expérimentale | 149 |
| 5.3.2 | Evolution | 150 |
| 5.4 | Caractérisation spectrale | 157 |
| 5.4.1 | Essai de mesure spectrale de slab compact | 157 |
| 5.4.2 | Glace non compacte | 158 |
| 5.5 | Conclusion du chapitre | 164 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Glace compacte de CO₂ formée par métamorphisme | 167 |
| 6.1 | Croissance d'un slab par métamorphisme | 168 |
| 6.1.1 | Mise en œuvre expérimentale | 168 |
| 6.1.2 | Observation d'une nouvelle couche | 170 |
| 6.2 | Propriétés structurales | 174 |
| 6.2.1 | Volume du slab | 174 |
| 6.2.2 | Caractéristiques des grains de CO ₂ solide | 175 |
| 6.2.3 | Diffusion de la lumière | 176 |
| 6.3 | Processus thermodynamiques liés à la progression du slab | 177 |
| 6.3.1 | Gradients thermiques | 177 |
| 6.3.2 | Augmentations imposées de température | 180 |
| 6.3.3 | Flux émis et reçus | 181 |
| 6.4 | Evolution spectrale | 184 |
| 6.5 | Conclusion du chapitre | 186 |
| 7 | Application à Mars et perspectives | 187 |
| 7.1 | Résultats expérimentaux en contexte martien | 188 |
| 7.1.1 | Glace polycristalline non compacte | 188 |
| 7.1.2 | Neige carbonique | 189 |
| 7.1.3 | Slab par métamorphisme | 189 |
| 7.1.4 | Slab par condensation directe | 190 |
| 7.1.5 | Evolutions des condensats | 190 |
| 7.1.6 | Concurrence entre les différentes formes de CO ₂ solide | 191 |
| 7.2 | Perspectives | 192 |
| 7.2.1 | Approfondissement des expériences réalisées | 192 |
| 7.2.2 | Nouvelles expériences envisageables | 193 |
| 7.2.3 | Matériel expérimental | 194 |
| 7.2.4 | Exploitation conjointe des différents outils d'études | 195 |
| | Conclusion générale | 197 |
| | Annexes : | 201 |
| A | Notations et outils mathématiques | 201 |
| A.1 | Outils mathématiques | 201 |
| A.1.1 | Opérateurs différentiels | 201 |
| A.1.2 | Equations de volume | 201 |
| A.2 | Sigles et acronymes | 202 |
| B | Angles solides dans la cellule | 203 |
| B.1 | Calcul d'angles solides | 203 |
| B.1.1 | Définition | 203 |
| B.1.2 | Détection en un point de l'émission par source circulaire | 203 |
| B.1.3 | Disques parallèles coaxiaux | 204 |
| B.2 | Application à CarboNIR | 204 |
| B.2.1 | Valeurs moyennes selon la hauteur | 205 |
| B.2.2 | Géométrie associée aux différents éléments de la cellule | 205 |
| | Références | 209 |

Introduction

Le climat actuel de Mars est à l'origine d'un cycle annuel du CO_2 de grande ampleur dans l'atmosphère et à la surface. Celui-ci se traduit par la condensation caractéristique de dépôts saisonniers lorsque la température de surface, ou proche de la surface, baisse suffisamment. La condensation et l'évolution des dépôts sont contrôlées par le bilan radiatif local. Des observations dans le visible et l'infrarouge des régions de hautes latitudes martiennes, complétées par l'utilisation de modèles de transfert radiatif ou de circulation atmosphérique, ont apporté de nombreuses informations sur les conditions d'apparition et d'évolution de ces condensats saisonniers.

De nombreuses questions subsistent toutefois quant à la microphysique de ces dépôts. Cette thèse s'inscrit dans la recherche de caractérisation et de compréhension des neiges/glaces/givres martiens de surface, en s'appuyant sur une démarche expérimentale. La stratégie employée est de reproduire expérimentalement les condensats saisonniers martiens, dans des conditions analogues de températures et pressions. L'objectif est multiple : l'étude expérimentale est a priori capable de contraindre les conditions possibles de formation des condensats, de caractériser leur texture (éventuellement variable selon les paramètres environnementaux) et leurs propriétés radiatives. Aussi, l'interprétation de phénomènes hors équilibre, en soumettant l'analogue à diverses contraintes définies, est un outil pour la compréhension des évolutions thermodynamiques qui conduisent à l'observation de manifestations de surface très particulières au printemps, jusqu'à la sublimation totale des dépôts saisonniers.

Ce manuscrit rend compte de l'étude de glaces de CO_2 effectuée au cours de mes trois années de doctorat, en mettant en parallèle le travail expérimental accompli et le contexte des condensations saisonnières sur Mars. Il débute par une définition du sujet d'étude, à savoir les condensats saisonniers des régions de hautes latitudes martiennes. L'atmosphère martienne et son climat actuels sont présentés pour expliquer la condensation massive de gaz atmosphériques, principalement CO_2 et dans une moindre mesure H_2O , au cours de la nuit polaire dans chacun des deux hémisphères alternativement. Un état de l'art de leurs caractéristiques, connues par mesures directes ou estimations, à l'échelle macroscopique (étendue, masse) ainsi que microscopique (tailles de grains condensés par exemple) est présenté. Les évolutions spatio-temporelles des condensats sont également abordées en distinguant les spécificités propres aux hémisphères nord et sud lorsque cela est nécessaire.

Le chapitre 2 énonce des définitions et principes de Thermodynamique qui interviennent pour la réalisation et l'interprétation du travail expérimental. Les transitions de phase d'un corps pur sont en particulier évoquées, de même que les transformations physiques d'une même phase grâce à du métamorphisme. Les modalités de transferts thermiques par rayonnement et par conduction sont précisées. Par la suite, l'intérêt est porté tout particulièrement sur

le CO₂, élément le plus abondant de l'atmosphère martienne et des condensats saisonniers. Les équations et constantes qui le caractérisent sont présentées, puis des ordres de grandeurs relatifs à la thermodynamique d'échantillons de CO₂ dans le contexte expérimental de cette thèse sont estimés par le calcul.

Le chapitre 3 introduit le dispositif expérimental CARBON-IR qui a été conçu, testé et utilisé pour l'étude expérimentale de glaces de CO₂. Ce chapitre consiste en une présentation exhaustive et détaillée des éléments utilisés ainsi que des raisons qui ont amené à leur sélection. Des étapes d'optimisation sont exposées pour rendre compte de l'évolution empirique de la conception afin d'obtenir les meilleures conditions possibles pour l'étude envisagée d'échantillons de glaces.

Outre l'approche thermodynamique (chapitre 2), la caractérisation expérimentale s'appuie sur des mesures en spectrophotométrie dans le proche-infrarouge. Dans le chapitre 4 la méthode de spectrométrie utilisée et son intérêt pour l'étude des condensats martiens sont alors décrits, ainsi que l'instrument employé ici pour les mesures en réflectance bidirectionnelle. Les résultats de tests spectraux réalisés avec le dispositif détaillé au chapitre précédent (chapitre 3) sont présentés, suivis de séries temporelles d'acquisitions spectrales d'un échantillon de glace dont la composition évolue (condensation progressive d'eau atmosphérique sur de la neige de CO₂). Cette application montre la pertinence des mesures du spectrogonio-radiomètre pour caractériser des échantillons de glaces CO₂ et/ou H₂O, et l'intérêt de reproduire les spectres avec l'aide d'un logiciel de modélisation de transfert radiatif.

Deux chapitres sont ensuite consacrés à la réalisation d'expériences avec CarboNIR, avec leurs observations et les interprétations des résultats associés. En particulier, le chapitre 5 expose la condensation de CO₂ par apport de gaz dans la cellule environnementale à température cryogénique (~ 150 K). Les propriétés texturales du condensat sont détaillées, et cela pour différentes formes de glaces obtenues selon les conditions de formation (composition gazeuse, condensation sur un substrat minéral, etc.). Les effets de diverses contraintes appliquées à l'échantillon sont étudiés dans le but de mieux comprendre les processus microphysiques susceptibles d'opérer dans les condensats saisonniers martiens après leur formation, notamment lors du retour de l'insolation au printemps, et jusqu'à leur disparition par sublimation. Des expériences avec pompage, changement de température ou encore apport de flux thermique par rayonnement sont exposées. Enfin, des spectres en réflectance illustrent la signature spectrale de glaces obtenues au cours de certaines de ces expériences. Le chapitre 6 s'éloigne de ce mode de condensation "directe" en étudiant l'évolution par métamorphisme de gradient thermique d'un bloc de neige carbonique dense et poreuse. L'échantillon initial de neige laisse progressivement place à une couche de glace compacte translucide dont les propriétés texturales et de diffusion sont évoquées. Ensuite, les effets de variations de température ou de pression sur cette couche de glace sont étudiés, et les signatures spectrales qui ont pu être mesurées sont présentées et commentées.

Cet ouvrage se termine par une mise en parallèle des résultats expérimentaux obtenus avec CarboNIR dans le cadre de cette thèse et le contexte des hautes régions polaires de Mars. Les éléments ainsi apportés indiquent des possibilités phénoménologiques liées aux dépôts saisonniers. Ce chapitre 7 liste également un certain nombre de perspectives qui sont autant de pistes pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes physiques par l'approche expérimentale. C'est ainsi que sont suggérées des expériences supplémentaires pour optimiser les résultats obtenus, des améliorations du dispositif CarboNIR pour accroître les possibilités expérimentales et le suivi d'échantillon, et la démarche comparative à effectuer afin de mettre à profit l'approche purement expérimentale pour l'étude de Mars.

Chapitre 1

Condensats saisonniers martiens

Dans ce chapitre sont présentés les éléments relatifs à Mars qui sont à l'origine de la problématique de cette thèse. Ainsi, après une description générale de la planète nous nous intéresserons à sa cryosphère et aux variations périodiques de son atmosphère qui sont liées à la formation de condensats saisonniers aux hautes latitudes. Ces condensats sont ensuite présentés à travers divers aspects, de leur répartition à l'échelle globale à leur structure microscopique, associées à leur évolution spatio-temporelle.

1.1 Mars

Cette partie dresse une présentation générale de la planète Mars ; ses caractéristiques orbitales sont indiquées ainsi que leurs conséquences sur le cycle atmosphérique. Les régions polaires sont ensuite abordées à travers une description des calottes nord et sud. Enfin, l'atmosphère actuelle et ses variations saisonnières sont présentées.

1.1.1 Quelques caractéristiques de Mars

Mars est la quatrième planète la plus proche du Soleil. Comme la Terre elle est tellurique, c'est-à-dire qu'elle est essentiellement composée de roches et de métaux (Sanloup *et al.*, 1999). Cette planète est moins imposante que la nôtre avec un diamètre équatorial de 6 794 km (contre 12 756 km pour la Terre), et sa masse est 9,3 fois inférieure à la masse terrestre. Mars est située entre 1,384 et 1,664 unités astronomiques du Soleil (l'unité astronomique équivaut à $149,6 \cdot 10^6$ km, c'est la distance moyenne de la Terre au Soleil). Près de deux années terrestres sont nécessaires pour une période de révolution de Mars : l'année martienne est composée de 687 jours (terrestres), soit 669 sols. Un sol désigne un "jour solaire martien", de durée 24 h 39 min 35 s soit 2,7% plus que le jour solaire terrestre.

Une conséquence du fait que la distance Soleil-Mars soit environ 1,5 fois plus grande que la celle Soleil-Terre est que Mars reçoit une insolation nettement moindre que celle dont nous profitons. Divers paramètres, parmi lesquels ces apports énergétiques et la différence de taille, ont participé à des évolutions géologiques et climatiques différentes pour les deux planètes, résultant aujourd'hui en une planète verdoyante et habitée d'une part, et une autre plus froide, aride et a priori inhabitable.

1.1.2 Le cycle des saisons

Il existe un cycle des saisons sur Mars. La durée et l'intensité des quatre saisons propres à chaque hémisphère dépendent des paramètres orbitaux de la planète : obliquité et excentricité. L'obliquité est l'inclinaison de l'axe de rotation de la planète par rapport au plan de l'écliptique. Grâce à cette inclinaison la répartition de rayonnement solaire aux différentes latitudes varie au cours de l'année. La conséquence en est que les pôles reçoivent périodiquement une plus grande intensité de rayonnement solaire. De même, elle entraîne que plusieurs mois dans l'année les pôles sont plongés dans l'obscurité, alternativement. L'obliquité de Mars sur son orbite ($25^\circ 19'$) est assez proche de celle de la Terre ($23^\circ 44'$).

L'excentricité de Mars ($e = 0,0935$) est très nettement supérieure à celle de la Terre ($e = 0,0167$). Cela signifie que l'orbite elliptique martienne s'éloigne plus d'une trajectoire circulaire que l'orbite terrestre. La distance Soleil-Mars varie ainsi plus fortement au cours d'une année martienne, et la vitesse de révolution de Mars sur son orbite présente des variations importantes. A l'aphélie Mars progresse bien plus lentement qu'au périhélie. L'excentricité de son orbite permet à Mars de recevoir 44% de lumière solaire en plus au périhélie qu'à l'aphélie. La combinaison de l'obliquité et de la forte excentricité confèrent à Mars des saisons de durées et d'intensités différentes (cf. Figure 1.1). De cette façon l'été dans l'hémisphère nord dure vingt-quatre sols de plus que dans l'hémisphère sud, mais il est moins chaud (jusqu'à 30° C de différence). Parallèlement, l'hiver austral est plus long et froid que son homologue boréal.

Remarque : Le *sol* (jour martien) est un paramètre peu utilisé dans les études scientifiques pour décrire l'écoulement du temps au cours de l'année. On lui préfère l'entité "longitude solaire" L_s , exprimée en degrés. Une année martienne (soit une orbite autour du Soleil) correspond à 360 degrés. Un degré de longitude solaire correspond à l'angle que fait la planète

avec le Soleil par rapport à la position de la planète à l'équinoxe de printemps boréal (cf. Figure 1.1).

La littérature scientifique utilise une convention qui situe le début de la première année martienne le 11 avril 1955, date d'un équinoxe de printemps dans l'hémisphère nord (Clancy *et al.*, 2000). La parution de ce manuscrit est ainsi effectuée dans l'année martienne 32 (noté MY 32; MY pour *Martian year*). Les phénomènes temporels martiens à l'échelle saisonnière sont habituellement repérés par leur année martienne et leur degré de longitude solaire.

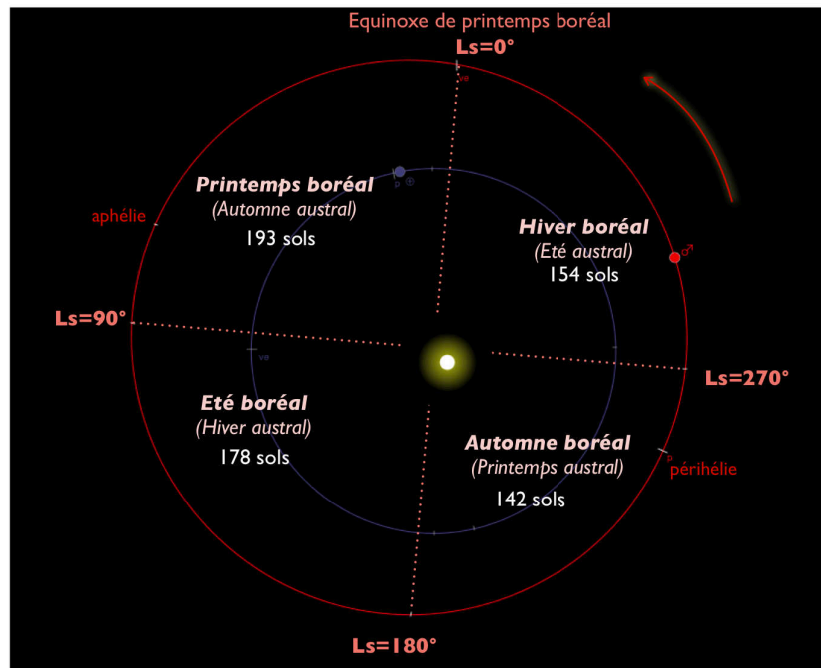


FIGURE 1.1 – Schéma de distribution des saisons et longitudes solaires au cours d'une année martienne. Illustration des orbites de la Terre et Mars (en bleu et rouge respectivement) autour du Soleil obtenue avec le logiciel Mars24 (NASA/GISS).

1.1.3 Les régions polaires de Mars

Structures des calottes

Des calottes de glaces sont présentes dans les régions polaires nord et sud. Ces grandes étendues glacées sont qualifiées de permanentes car leur structure globale et leur taille ne varient pas à l'échelle annuelle considérée dans cette étude. Les calottes polaires sont les témoins de l'histoire climatique de Mars, depuis probablement plusieurs centaines de millions d'années (Tanaka *et al.*, 2008). Elles se présentent comme la succession de couches de glace, plus ou moins poussiéreuses, reposant sur un socle rocheux ; on parle de terrains polaires lités. Des variations d'obliquité de la planète seraient à l'origine de ces accumulations successives (Levrard *et al.*, 2007). Le litage est nettement visible dans les nombreuses et profondes vallées disposées en spirales qui entrecoupent la calotte nord.

Pour chaque hémisphère, la calotte polaire permanente est principalement observable à la fin de l'été. En dehors de cette courte période sa visibilité est rendue difficile voire impossible par manque d'éclairement solaire au pôle et/ou le recouvrement de la calotte par un dépôt de neiges saisonnières, objet de cette étude (cf. 1.2).

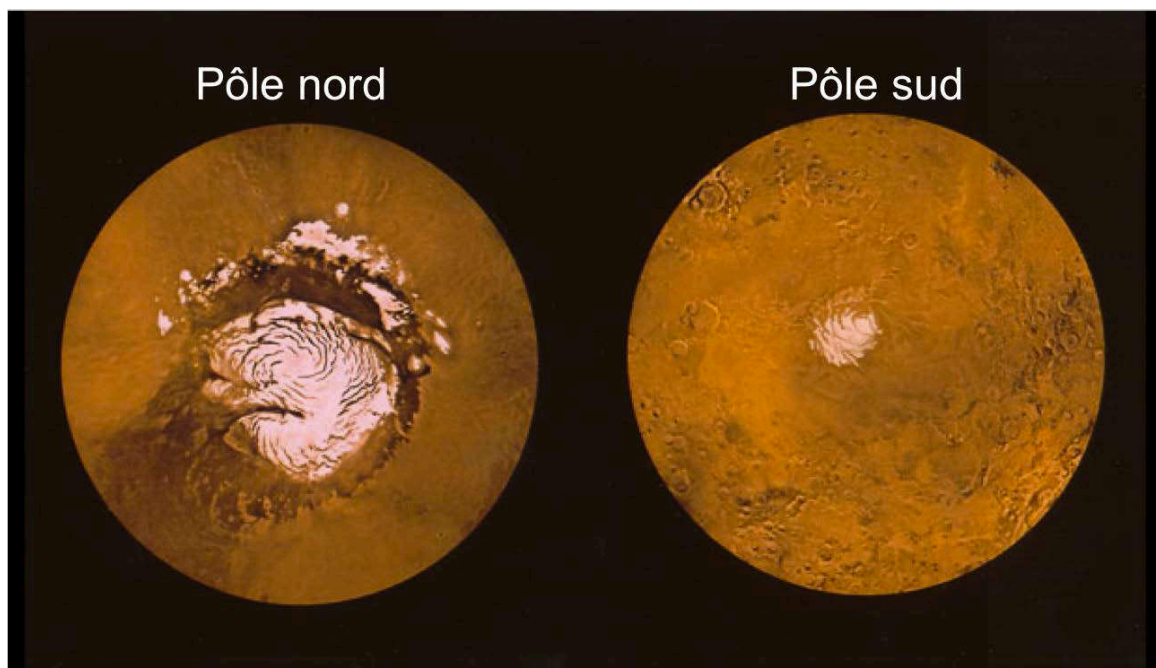


FIGURE 1.2 – Vue des calottes polaires permanentes de Mars, nord à gauche (1000 km de diamètre), sud à droite (calotte résiduelle sur 300 km de diamètre). Montage d’images NASA/Viking.

De nombreuses mesures par altimètre et radar ont permis d’estimer leurs épaisseurs : d’un à trois kilomètres selon les endroits. Les volumes sont similaires également : entre $1,2$ et $1,7 \cdot 10^6$ km^3 au nord, entre $1,6$ et $2,3 \cdot 10^6$ km^3 au sud (comme le reporte Lasue *et al.* (2013) dans un état de l’art récent des calottes martiennes). Elles sont composées essentiellement de glace d’eau. Avec les observations des orbiteurs Viking, cette composition a été connue dès le milieu des années 1970 pour la calotte nord. D’après les propriétés diélectriques du sol déduites de données radar, les dépôts lités des régions polaires nord contiennent globalement très peu d’impuretés : la glace d’eau y est pure à 95% voire plus (Grima *et al.*, 2009).

La calotte sud se différencie de l’autre par la présence d’une couche superficielle de dioxyde de carbone condensé, située près du pôle. En effet les conditions thermodynamiques permettent d’y conserver une couverture polaire de glace de CO_2 toute l’année. A cause de ce caractère pérenne elle est qualifiée de *résiduelle*, ce qui la distingue de la couche condensée saisonnière présentée plus loin dans ce chapitre. Cette masse de CO_2 est épaisse de 8 m environ (Byrne *et al.*, 2003). C’est essentiellement cette masse résiduelle que l’on voit sur la Figure 1.2, en une tâche blanche de 300 km de diamètre environ, légèrement décalée par rapport à la position du pôle sud. Deux micro-climats entraînent une répartition particulière de basses pressions aux hautes latitudes de l’hémisphère sud, responsable de cet éloignement de 150 km entre le centre de la "calotte" observée et le pôle géographique (Colaprete *et al.*, 2005). Par l’observation de cette masse, pendant longtemps la calotte sud a été supposée composée majoritairement de glace de CO_2 . Il a fallu attendre le 21^{ème} siècle pour obtenir des données (notamment par l’instrument THEMIS de Mars Odyssey et le spectromètre TES de Mars Global Surveyor) de la calotte sud qui démontrèrent qu’elle est beaucoup plus large, et constituée elle aussi en majorité de glace d’eau. Les dépôts polaires lités sud s’étendent en effet bien au-delà, sur 1200 km de diamètre environ ; ils sont masqués par du régolite. Il s’agirait d’un phénomène de recouvrement superficiel plutôt que d’une présence importante de poussière

dans sa masse (Mouginot *et al.*, 2009). Les mesures spectrales de l'instrument OMEGA/Mars Express ont fourni une cartographie qualitative détaillée des glaces de CO₂ et de H₂O dans ces régions; elles montrent que spectralement la glace H₂O est détectée en bordure de la couche de CO₂ et en îlots étendus dans des dunes circumpolaires (Bibring *et al.*, 2004). Des formations géologiques de surface témoignent également de la présence de glace en sous-sol. C'est le cas de polygones observés aux hautes latitudes ($> 55^\circ$ de latitude), de dimension de quelques dizaines à centaines de mètres, similaires à des formations terrestres indiquant la présence de glace en subsurface et des contractions thermiques saisonnières (Mangold, 2005).

Nous venons de voir que les calottes polaires s'étendent plus largement que les glaces de surface de fort albédo dans le visible : aux latitudes inférieures les glaces sont plus ou moins profondément enfouies. Le sol consiste en des roches et régolite de natures pétrologiques différentes, l'histoire géologique de Mars étant variée et complexe.

1.1.4 L'atmosphère actuelle

Composition gazeuse

L'atmosphère martienne est nettement plus ténue que l'atmosphère terrestre. Les pressions au sol y sont environ cent fois plus faibles que celles au-dessus de nos têtes. Le dioxyde de carbone, largement présent dans l'atmosphère, a été identifié spectroscopiquement pour la première fois en 1948 (Kuiper, 1952).

Le rover Curiosity, de la mission Mars Science Laboratory conduite par la NASA, s'est posé sur le sol martien le 6 août 2012. A son bord, l'instrument SAM a mesuré la composition atmosphérique suivante (données NASA/JPLCaltech, SAM/GSFC) :

| | |
|------------------|--------|
| CO ₂ | 95,9% |
| Ar | 2,0% |
| N ₂ | 1,9% |
| O ₂ | 0,14% |
| CO | 0,06% |
| H ₂ O | 0,021% |

(Valeurs en nombres de molécules. D'autres composants sont observés à l'état de traces : monoxyde d'azote, krypton, xénon, ozone, méthane).

On peut remarquer le faible pourcentage de vapeur d'eau en comparaison des autres constituants. Il y a une grande quantité d'eau sur Mars, mais elle est largement stockée dans les minéraux (eau structurale ou adsorbée), dans les calottes polaires sus-citées et dans le sous-sol, dans des quantités encore imprécisément connues à ce jour. En comparaison, la part de vapeur d'eau dans l'atmosphère est faible. Celle-ci a cependant un rôle non négligeable dans le cycle climatique de Mars par ses propriétés radiatives. Dès 1867 Jules Janssen, un des principaux investigateurs de la spectroscopie astronomique, a démontré cette présence de vapeur d'eau en étudiant les raies spectrales de l'atmosphère martienne observées avec un télescope depuis la Terre (Bigourdan, 1908). Il faut noter que cette valeur de 210 ppm est indicative, car ce taux varie fortement au cours de l'année selon les phénomènes saisonniers de condensation et sublimation décrits dans la suite de ce chapitre. Il est également dépendant de la longitude et la latitude. Il est habituellement décrit en terme d'épaisseur précipitable, soit l'épaisseur équivalente d'eau liquide obtenue si toute la vapeur d'eau atmosphérique condensait à la surface. Les valeurs maximales sont observées aux hautes latitudes, pendant l'été correspondant : $\sim 100 \mu\text{m}$ précipitables au nord contre $\sim 50 \mu\text{m}$ au sud (Smith, 2002). En moyenne annuelle et globale, la quantité intégrée de vapeur d'eau sur une colonne atmosphérique est de l'ordre de

10 μm précipitables (Jakosky et Farmer, 1982). La proportion du CO_2 évolue elle aussi (voir plus loin).

Aérosols

On désigne sous le nom d'aérosols les particules de glace ou de poussières présentes dans l'atmosphère. Leur quantité varie beaucoup en fonction des conditions météorologiques, avec une certaine cyclicité annuelle (Smith, 2009). En particulier, certaines périodes sont propices à des tempêtes de poussières régionales voire globales, pendant lesquelles l'atmosphère devient chargée des poussières de surface qui ne se redéposent pas uniformément sur toute la planète. Les aérosols jouent un rôle dans la répartition des flux thermiques dans l'atmosphère, impactant les flux énergétiques de surface. Ce sont de bons diffuseurs. Lorsqu'ils sont abondants ils font obstacle au refroidissement radiatif du sol. En parallèle, ils limitent l'incidence du rayonnement solaire sur la surface. Leurs propriétés radiatives doivent être prises en compte lors de l'analyse des mesures infrarouge de spectro-imageurs, ces instruments en orbite qui acquièrent des données spectrales de la surface (Vincendon, 2008). En effet, des variations de réflectance apparente de la surface peuvent être dues à des changements de propriétés optiques des aérosols (elles varient notamment avec le temps et les angles photométriques). Les aérosols ont des tailles variables, généralement réparties en couches étagées dans l'atmosphère : la taille diminue quand l'altitude augmente. Un rayon efficace de particule de 1 à 2 μm peut être considéré comme valeur moyenne de la couche totale d'aérosols (Vincendon *et al.*, 2009).

Variations périodiques de pression

Au sol les pressions atmosphériques varient entre 3 et 10 mbar, selon principalement la saison et l'altitude. Les régions autour du pôle sud ont une altitude plus élevée que celle autour du pôle nord : environ 5 000 m de différence d'altitude. La pression atmosphérique est alors considérablement plus basse au sud qu'au nord (cf. Figure 1.3).

Les pressions atmosphériques évoluent au cours de l'année selon les changements de phase des gaz condensables. Ceux-ci, essentiellement CO_2 mais aussi H_2O , subliment ou condensent en fonction des températures de surface et atmosphérique. Si la température moyenne de la surface martienne est environ -55°C , la température aux pôles est nettement moindre en hiver, spécialement pour les régions polaires Sud (en hiver les températures au pôle descendent à environ -120°C au nord et jusqu'à -140°C au sud). La pression au sol peut varier de 20% par les variations saisonnières des quantités de CO_2 et H_2O atmosphériques (Tillman, 1988). Les atterrisseurs Viking ont été les premiers à enregistrer la pression à la surface. Ils ont mis en évidence la répétabilité interannuelle de pression et des variations saisonnières considérables (Hess *et al.*, 1980, Tillman, 1988 et Figure 1.4).

Enrichissement en gaz non-condensables

Outre les variations absolues de pression, la proportion relative de CO_2 atmosphérique varie elle aussi au cours de l'année. Lors de la condensation du CO_2 atmosphérique (cf. 1.2.1), les gaz non condensables aux températures martiennes (Ar, N_2 , O_2 , CO) restent dans l'atmosphère : leur proportion augmente à proximité de la surface. Au nord comme au sud il existe un vortex circumpolaire ; ils limitent la circulation atmosphérique entre les régions polaires et le reste de l'hémisphère. Le vortex agit comme une barrière face aux échanges énergétiques ou au transport d'espèces chimiques. La circulation atmosphérique étant limitée des hautes aux basses latitudes, la proportion relative du CO_2 dans l'atmosphère au-dessus des régions polaires diminue par rapport à celle des gaz non-condensables. Pour des raisons de topogra-

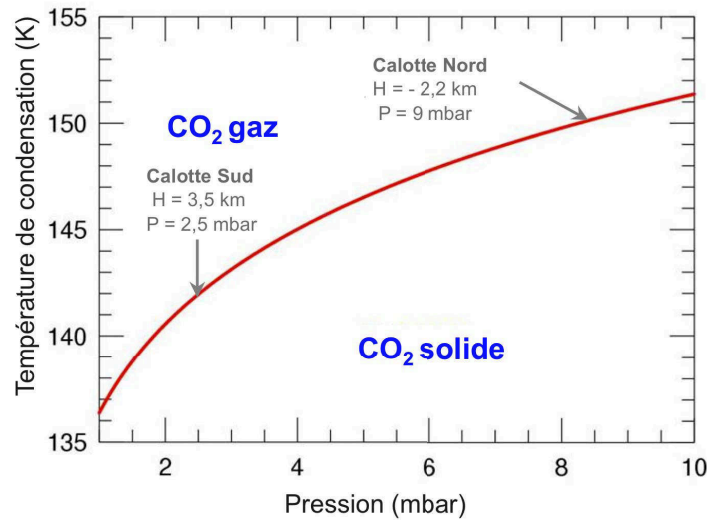


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase du CO₂ et valeurs d'équilibre associées aux calottes polaires. H désigne l'altitude moyenne de la surface et P la pression d'équilibre de surface. Les températures en ordonnées sont en kelvins. La température de condensation du CO₂ est contrôlée par la pression atmosphérique via la loi de pression de vapeur saturante; la construction de la courbe représentée est précisée au chapitre suivant, cf. 2.4.

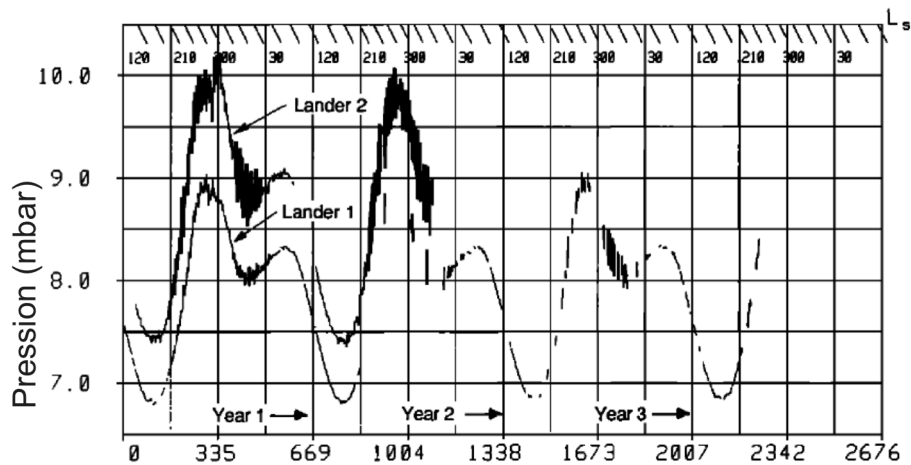


FIGURE 1.4 – Variations de pression de surface au cours de trois années martiennes. Mesures effectuées par les atterrisseurs Viking (Tillman, 1988). Viking 1 était posé au lieu de coordonnées 22,7° Nord ; 48,2° Ouest ; Viking 2 est à 48,3° Nord ; 226,0° Ouest. Le décalage entre les courbes de pression est dû à l'écart d'altitude entre les deux sites, environ 1,2 km.

phie et de dynamique atmosphérique cette diminution relative est beaucoup moins marquée au sud qu'au nord.

Des mesures de la teneur en argon de l'atmosphère à l'aide d'un spectromètre à rayonnement gamma (GRS/Mars Odyssey) ont montré un très fort enrichissement au-dessus des régions polaires sud, tandis que l'augmentation au nord est nettement plus faible (Sprague *et al.*, 2004, 2007). Aux hautes latitudes australes (de 75 à 90 ° S) la teneur en argon varie entre l'été et l'hiver d'un facteur 6 en moyenne sur la colonne atmosphérique, ce qui porte jusqu'à environ 30% la proportion de gaz non-condensable dans ces régions, voire localement encore plus. Le pic d'enrichissement a lieu au début de l'hiver (Sprague *et al.*, 2007). Cette accumulation entraîne des modifications notables du bilan énergétique local de surface : la baisse de pression relative du CO₂ associée abaisse la température de condensation du CO₂ de plusieurs kelvins, diminuant le refroidissement infrarouge thermique de la surface de quelques pourcents (Forget *et al.*, 2009).

1.2 Condensats saisonniers

L'atmosphère actuelle de Mars est principalement composée de gaz carbonique. En automne et hiver, les baisses de température permettent la condensation d'une grande partie de l'atmosphère, formant une couche recouvrant les régions polaires (cf. Figure 1.5 et 1.6). Cette partie présente les caractéristiques de ces condensats saisonniers, en commençant par les modes de formation, puis leur composition et les estimations de volumes condensés. Les propriétés au niveau granulaire sont ensuite abordées. Enfin, l'évolution saisonnière des condensats est retracée, en distinguant les spécificités de chacun des deux hémisphères.

1.2.1 Formation

Lieux et modes de condensation

Le cycle martien du CO₂ s'appuie sur un système à deux phases (gazeuse et solide) qui s'ajuste constamment en réponse aux flux de chaleur reçus ou émis à la surface de la planète (cf. 2.1.2). Durant la nuit polaire, le bilan radiatif d'une colonne "atmosphère+surface" consiste essentiellement en un refroidissement dû à l'émission de radiation infrarouge, non compensée par de l'insolation. Lorsque, par pertes radiatives, la température descend en-dessous du point de condensation pour une pression locale donnée, le CO₂ passe de l'état gazeux à solide. C'est ainsi que lorsque Viking 1 s'est posé, pendant l'été dans l'hémisphère nord, il a mesuré des baisses de pression en surface de 0,012 mbar par sol, causées par la condensation de CO₂ atmosphérique au-dessus des régions polaires de l'autre hémisphère (Hess *et al.*, 1980).

La condensation de CO₂ a lieu majoritairement durant la nuit polaire, ce qui ne permet pas des mesures en réflectance solaire de la surface, excepté à quelques degrés de latitude sous le terminateur (la ligne imaginaire désignant la limite entre obscurité et zone éclairée par le soleil). Elle se produit massivement pendant l'automne et l'hiver, formant progressivement une couverture glacée parfois qualifiée de "calotte" saisonnière. Dans cet ouvrage, les termes dépôt, condensat ou couvert saisonnier seront préférés.

Cette condensation peut se produire en deux endroits différents, correspondant à deux modes distincts de formation des dépôts saisonniers : dans l'atmosphère ou directement au sol.

Neige de CO₂ Les nuages sont communs dans l'atmosphère martienne, composés de H₂O, CO₂ et/ou poussières (Figure 1.7). Les nuages de H₂O sont particulièrement observés en zone tropicale en été dans l'hémisphère nord ainsi qu'en bordure de calotte polaire en hiver, au nord

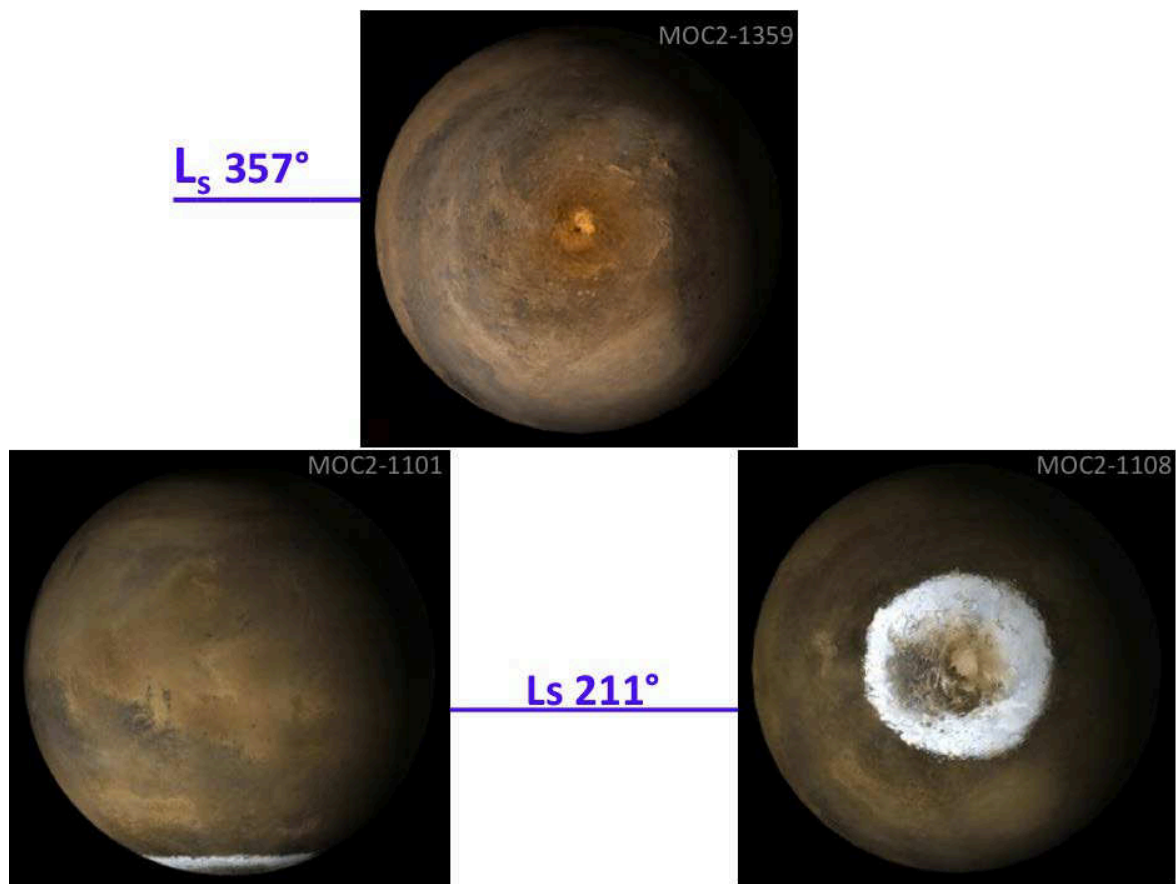


FIGURE 1.5 – Les régions polaires sud avec et sans condensats saisonniers. Le pôle sud, à la fin de l'été ($L_s=357^\circ$) et au début du printemps ($L_s=211^\circ$) lorsque le couvert saisonnier est encore partiellement visible. La calotte permanente à 357° de longitude solaire apparaît orangée à cause de poussières à sa surface. A $L_s = 211^\circ$ les condensats saisonniers, qui s'étendaient jusqu'à 50° de latitude, ont déjà été largement sublimés.

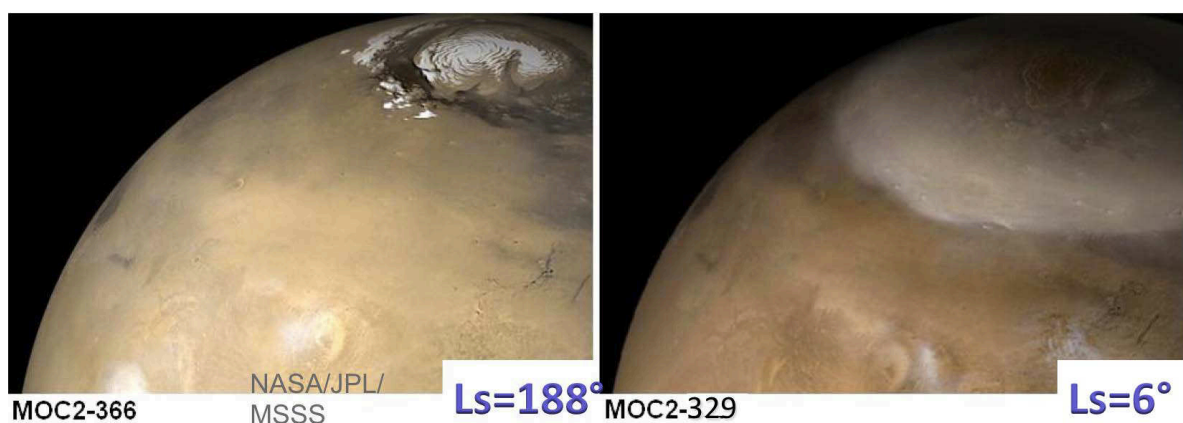


FIGURE 1.6 – Les régions polaires nord, sans et avec condensats saisonniers recouvrant la calotte permanente. À gauche, la calotte résiduelle d'été; à droite, la calotte saisonnière à la sortie de l'hiver. La calotte permanente de glace d'eau visible en été mesure environ 1000 km de diamètre.

comme au sud (Smith, 2008). La quantité maximale de gaz par kilogramme d'atmosphère varie en fonction de la température, et en automne les températures aux hautes latitudes deviennent suffisamment basses pour obtenir un air saturé en CO_2 . Les nuages de CO_2 se forment alors par refroidissement. Les nuages existent sous différentes formes : certains sont dus à des cristaux de glace tels ceux formés à l'abri de grands obstacles (montagnes, crêtes, cratères), des nuages orographiques sont observés aux limites des calottes polaires, il y a également des nuages sous forme de couches, linéaires ou avec l'apparence de filaments. Plusieurs de ces types de manifestations atmosphériques ont pu être imagés dans le visible à haute résolution (Inada *et al.*, 2007). Des brouillards peuvent être aperçus au lever ou au coucher du soleil, de même que des brumes provoquées par la poussière. De nombreuses observations indiquent la présence d'une couverture nuageuse de CO_2 significative au-dessus des pôles pendant leur nuit polaire (Titus *et al.*, 2008 et références incluses).

La condensation de H_2O ou CO_2 peut se faire soit par refroidissement radiatif de l'atmosphère, surtout lorsqu'elle contient beaucoup de poussière, ce qui augmente l'émissivité atmosphérique, soit par refroidissement adiabatique dans le cas d'un changement de température avec expansion lors de mouvements ascendants de l'atmosphère (Forget *et al.*, 1998b, Giuranna *et al.*, 2008). D'après les modèles, la condensation atmosphérique de CO_2 doit être possible à la plupart des altitudes aux hautes latitudes pendant l'automne et l'hiver.

Les cristaux condensés croissent au sein des nuages jusqu'à atteindre une masse critique : ils ne peuvent alors plus rester en suspension et tombent, plus ou moins agglomérés. Si la température est suffisamment basse jusqu'au sol on assiste ainsi à une chute de neige et son accumulation en surface. Les grains ont une taille de l'ordre de la centaine de microns (Forget *et al.*, 1998b). De tels nuages de neige de CO_2 suffisamment épais pour provoquer des chutes ont été observés au limbe au-dessus de la calotte polaire sud à l'aide de l'instrument Mars Climate Sounder/MRO qui a détecté la présence de particules de glace de CO_2 , depuis les nuages jusqu'au sol glacé (Hayne *et al.*, 2012).

La taille des particules de CO_2 dans les nuages, et par conséquent leur capacité à émettre dans l'infrarouge, dépend du mécanisme de nucléation. Les substrats de nucléation possibles pour le CO_2 dans l'atmosphère de Mars sont la poussière, les particules de glace H_2O et les poussières couvertes d' H_2O . En particulier, lors de la condensation du CO_2 l'atmosphère est sursaturée en glace d'eau si l'eau est uniformément mélangée ; il est alors envisageable que des poussières soient enrobées d'eau dans la plupart des cas où le CO_2 peut condenser (Glandorf *et al.*, 2002). Des expériences en laboratoire par Glandorf *et al.* (2002) ont permis d'estimer la valeur critique de saturation nécessaire pour la nucléation du CO_2 . Cette dernière était observée quand la pression au-dessus du substrat était environ 1,34 fois la pression de vapeur saturante. Après la nucléation la croissance du CO_2 est très rapide, et entre -130 et -140 °C environ la vitesse de croissance est une fonction linéaire de la pression de vapeur saturante. Les mêmes expériences ont montré que les petits noyaux ont besoin d'une plus grande sursaturation (ou plus basse température) pour une même vitesse de nucléation. Cette dernière varie de plusieurs ordres de grandeur pour un faible changement de sursaturation (Glandorf *et al.*, 2002).

Condensation de surface Les condensats saisonniers peuvent également être créés directement à la surface, à la fin de l'automne et en hiver. En effet, à mesure que le sol martien émet son rayonnement infrarouge, sa température diminue. Elle peut diminuer jusqu'à initier la condensation du CO_2 présent au contact de cette surface froide. La température de surface est ensuite gardée constante par la condensation (via la libération de chaleur latente, voir le chapitre suivant). Cette condensation peut alors former un givre de porosité variable.



FIGURE 1.7 – Nuages martiens. On distingue à la surface de la glace de CO_2 qui n’a pas encore été sublimée sur les pentes de dunes et au fond de canaux d’érosion. Image HiRISE (ESP 025914 2540) au printemps dans l’hémisphère nord ($L_s=66,6^\circ$), latitude $73,9^\circ \text{ N}$ (NASA/JPL/University of Arizona).

La condensation du CO_2 à-même la surface nécessitant des températures inférieures à la température de condensation de l’eau, vraisemblablement les dépôts sont initiés par la formation d’une fine couche de glace H_2O pure au sol. Deuxièmement, quand le bilan thermique autorise la température de surface à passer sous le point de condensation du CO_2 à la température atmosphérique, le givre de CO_2 peut commencer à condenser en incluant de très petites quantités de glace H_2O ($<1\%$) et de poussières ($<0,1\%$) (Schmitt *et al.*, 2009). Ces deux processus s’effectuent d’abord chaque nuit avec sublimation le jour. Ensuite, lorsque le soleil reste suffisamment bas sur l’horizon, et a fortiori lorsqu’il ne se lève plus, les givres persistent toute la journée. Le résultat doit donc être une couche de glace riche en CO_2 , gagnant en épaisseur au cours de la nuit polaire, située au-dessus d’une couche millimétrique de givre de H_2O et peut-être quelques millimètres ou centimètres de sol glacé.

La condensation initiale de givre de H_2O et l’augmentation d’albédo de surface associée doivent aider à abaisser la température de surface et pourraient ainsi engager la condensation de CO_2 plus tôt (ou à plus basse latitude) que sans ce givre précurseur. La perte radiative de la glace en surface est fortement dépendante de la topographie. Dans les dépressions topographiques, l’émissivité apparente (cf. Chapitre 2) est plus faible que sur les monts ou les surfaces planes. Toute dépression dans la couche de glace de CO_2 va alors diminuer la radiation de chaleur vers le ciel, limitant de ce fait la condensation de CO_2 . Ainsi le givre de CO_2 va croître plus rapidement sur les surfaces exposées, et plus lentement dans les dépressions. Une rétroaction positive va causer une accentuation du relief de la topographie sous-jacente (à l’échelle métrique) et une diminution correspondante de la densité globale moyenne. Ainsi, avec l’hypothèse que le givre saisonnier de CO_2 se forme strictement par condensation d’un film solide dû à la radiation thermique, il se retrouve fortement perforé (Hecht, 2008).

Ce qui détermine l’un ou l’autre des modes de dépôt

Ces deux modes de condensation présentent une dépendance vis à vis de la longitude. Au début de l’automne dans l’hémisphère sud la condensation du CO_2 se fait essentiellement par dépôt de givre. Il y a condensation directe à la surface car les températures atmosphériques

sont supérieures à celle de condensation du CO_2 le long de toute la colonne atmosphérique, à toutes latitudes et longitudes, avec des exceptions sporadiques dans l'hémisphère ouest (Colaprete *et al.*, 2005). À partir du deuxième tiers de l'automne, deux climats régionaux se distinguent près du pôle. Les chutes de neige de CO_2 sont désormais possibles. Toutefois elles n'ont lieu que dans l'hémisphère Ouest, où il y a plus de précipitations que de condensation directe de gaz en surface car c'est une région relativement froide. Au contraire, à l'Est (plus précisément de 30 à 210 ° E) toute la colonne atmosphérique reste à plusieurs degrés au-dessus de la température de saturation, donc la seule possibilité est la condensation directe au sol. Ces deux climats produisent des natures de dépôt différentes durant la seconde moitié de l'automne et sont les principaux responsables de l'asymétrie de la couche saisonnière (Schmidt *et al.*, 2010). Enfin, à la fin de l'automne et pendant l'hiver la condensation atmosphérique devient possible à des altitudes plus basses ainsi que dans l'hémisphère Est.

L'importance de considérer les propriétés de la surface elle-même apparaît ici. Avec le refroidissement radiatif, quand la surface est refroidie jusqu'au point de condensation de gaz atmosphériques condensables, sa température est maintenue constante par la libération de chaleur latente engendrée par la condensation tandis que l'atmosphère est radiativement chauffée par l'émission thermique infrarouge de la surface. Les vitesses de refroidissement et de condensation dépendent seulement des propriétés radiatives (émissivité et transmissivité) du sol et de l'atmosphère. En particulier, quand l'émissivité de surface est faible (<1), le chauffage infrarouge de l'atmosphère par le sol est réduit et la condensation atmosphérique augmente (Forget *et al.*, 1998b). Au sol, dès que le givre persiste toute la journée, le taux d'accumulation doit vraisemblablement augmenter à cause de la rétroaction positive de l'albédo de surface sur le bilan thermique.

La profondeur optique de la poussière atmosphérique est un paramètre qui influence largement si le CO_2 condense au sol ou dans l'atmosphère. Les particules de poussière servant de noyaux de nucléation, de même que les particules d' H_2O , sont à prendre en compte (Forget, 1998a). Les proportions de mode de condensation sont peu connues, les modèles de circulation atmosphérique tendent toutefois à indiquer une large majorité de condensation au sol.

1.2.2 Composition et distribution des condensats

Composition

C'est par des calculs de modélisation thermique que la composition en CO_2 des dépôts saisonniers martiens a initialement été suggérée (Leighton et Murray, 1966). Ils sont essentiellement composés de CO_2 , avec dans une moindre mesure de la glace H_2O et des poussières (sauf aux latitudes les plus faibles où la température est suffisamment faible pour condenser la vapeur d'eau mais pas assez pour le CO_2 atmosphérique). Ces *contaminants* font souvent office de noyaux de nucléation favorables à la condensation du CO_2 .

Quand la couverture saisonnière boréale se forme (automne dans l'hémisphère nord), l'atmosphère contient de grandes quantités de poussières en suspension qui vont être piégées par la glace en condensation. La présence de H_2O en plus grandes quantités au nord se retrouve dans les condensats de cet hémisphère. En particulier, la présence d'un anneau de glace d'eau autour des dépôts de CO_2 participe à une contamination efficace de leur surface dès la fin de l'hiver (Giuranna *et al.*, 2007 ; Appéré, 2012).

À la différence du nord, quand les glaces saisonnières se forment au sud l'atmosphère y est nettement moins chargée en poussières. Les condensats sont alors peu contaminés, ils sont plus réfléchissants. Des mesures spectrales des régions polaires sud au printemps ont montré que la contamination par inclusions de poussière ou de glace d'eau peut être aussi faible que

20 ppm. Il y a des exceptions en certains lieux et temps, en particulier dans la région cryptique qui présente seulement de faibles signatures de glace de CO_2 à la mi-printemps, et les régions alentours qui sont spectralement dominées par la glace de H_2O (Langevin *et al.*, 2007). La région cryptique est une zone de l'hémisphère sud qui présente une évolution distincte du reste du couvert polaire au printemps ; elle est présentée plus en détails dans la partie consacrée à l'évolution des condensats (cf. 1.2.4). Les dépôts sont progressivement contaminés par H_2O jusqu'à l'équinoxe de printemps ($L_s=180^\circ$). Au cours du printemps, la taille des grains de glace CO_2 évolue et la calotte saisonnière sud est contaminée par de la poussière, puis de nouveau par H_2O peu avant la fin de la récession qui a lieu au milieu de l'été ($L_s=325^\circ$).

D'autre part, les vents ont tendance à déposer sur les condensats des poussières, en particulier à l'occasion de tempêtes. Une stratification des condensats peut s'établir, avec des alternances de glaces plus ou moins poussiéreuses, et plus ou moins riches en eau. Cette stratification s'ajoute à la fine couche initiale de H_2O au sol pour le cas du givre (cf. plus haut le scénario de condensation en deux étapes énoncé dans Appéré *et al.*, 2011).

Etendue

Le couvert saisonnier se forme en commençant par le pôle dès les premiers jours d'automne et progresse à mesure que la nuit polaire se répand sur les plus basses latitudes, tout en continuant l'accumulation aux hautes latitudes. Les dépôts au nord atteignent une extension maximale à 49°N pour le CO_2 et 43°N pour H_2O au début de l'hiver (Appéré *et al.*, 2011). L'hiver boréal est plus froid que l'hiver austral mais il est aussi plus court à cause des paramètres orbitaux. Une conséquence en est que les dépôts sud s'étendent à un peu plus basses latitudes, jusqu'à 40°S vers le solstice d'hiver. Comme l'aire de dépôt évolue selon la latitude de sa bordure (fonction de $1 - \sin(\text{latitude})$) quand on s'éloigne du pôle, les condensats saisonniers couvrent une surface considérablement plus grande au sud qu'au nord.

La condensation du CO_2 saisonnier s'effectue selon une distribution à peu près symétrique dans chacun des hémisphères. Toutefois au sud, même si la couverture saisonnière se développe symétriquement et à vitesse constante durant l'automne (environ 10° de latitude par 15° de longitude solaire), elle devient asymétrique par la suite (Giuranna *et al.*, 2008). L'asymétrie est due au fait que le givre peut être stable dans des creux topographiques où la pression est plus forte (bassins d'Argyre et d'Hellas, cf. Figure 1.8). La topographie est en effet un paramètre influent, par l'altitude mais aussi par l'orientation des pentes. Pour la plupart des mesures spectrales OMEGA aux latitudes sud moyennes à hautes, les signatures de glaces H_2O et CO_2 sont observées préférentiellement sur les pentes orientées vers le pôle sud, donc au-delà de l'étendue de la couverture saisonnière sous forme de "calotte" homogène. De telles signatures liées à la topographie sont visibles jusqu'à 25°S pendant l'hiver austral (Langevin *et al.*, 2007).

Quantité

D'après des mesures d'émission thermique, Kieffer et Titus (2001) ont estimé une quantité de CO_2 solide au nord allant jusqu'à 150 g.cm^{-2} . La sonde Mars Odyssey en orbite autour de Mars depuis 2002 a permis de revoir à la baisse ces valeurs, grâce à une suite instrumentale de spectroscopie gamma et détecteurs à neutron. A partir de ses observations en terme de densité de colonne, les masses totales condensées lors d'un cycle peuvent être calculées : au nord $3,8 \pm 0,4 \cdot 10^{15} \text{ kg}$ à $L_s=0^\circ$, et au sud : $6,6 \pm 0,6 \cdot 10^{15} \text{ kg}$ à $L_s=160^\circ$ environ (Litvak *et al.*, 2005, Litvak *et al.*, 2007 et Figure 1.9). De même, la vitesse maximale de condensation est

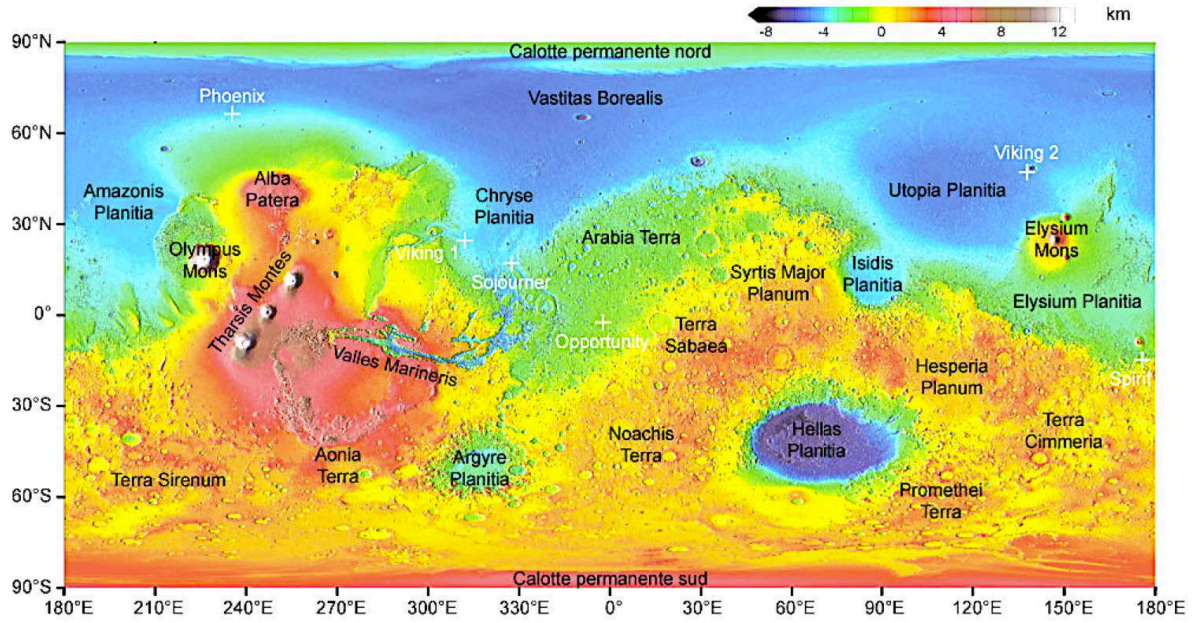


FIGURE 1.8 – Carte topographique de Mars. Les altitudes ont été mesurées par MOLA à bord de Mars Global Surveyor. Les principales régions de la surface sont indiquées (en noir) ainsi que les lieux d'atterrissage de rovers (en blanc).

estimée à $30 \text{ kg.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$ au sud (à $L_s=140^\circ$) (Litvak *et al.*, 2004). Ce sont les masses saisonnières au maximum d'accumulation. Au sud donc il y a près de 40% de plus de CO_2 solide en masse qu'au nord. Elles montrent également que près de 25% du réservoir atmosphérique est impliqué dans le cycle de condensation (Kelly *et al.*, 2006).

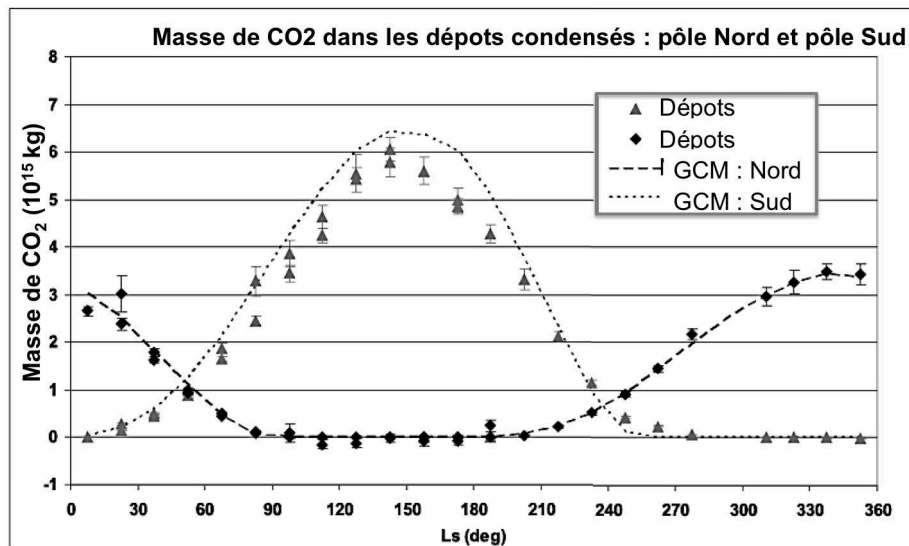


FIGURE 1.9 – Masses de dioxyde de carbone dans les condensats saisonniers, en unité de 10^{15} kg, en fonction du temps (par degrés de longitude solaire). Les masses accumulées au pôle nord et au pôle sud sont représentées, séparément. Les courbes GCM résultent de modèles de circulation générale. D'après Kelly *et al.* (2006).

L'épaisseur augmente plus lentement avec la latitude au sud qu'au nord. Pour les deux hémisphères elle atteint son maximum à des temps différents selon la latitude : plus le pôle est proche, plus le maximum d'épaisseur est tardif. En supposant une densité $\rho=0.9 \text{ g.cm}^{-3}$, les épaisseurs maximales de dépôts saisonniers sont estimées à 90 cm dans les régions polaires nord, et 1 m au sud. Cependant ces valeurs sont probablement sous-estimées (Litvak *et al.*, 2004). Les valeurs de densité de colonne mesurées sont : 30 à 64 g.cm^{-2} selon la latitude dans l'hémisphère nord et 45 à 85 g.cm^{-2} selon la latitude au sud (l'épaisseur augmentant avec la latitude) (Kelly *et al.*, 2006, Prettyman *et al.*, 2009, Litvak *et al.*, 2005). On peut remarquer que l'épaisseur au sud lors du maximum d'accumulation est plus grande qu'au nord, quelle que soit la latitude. Cela est principalement lié à la plus longue durée de l'hiver austral.

Plus localement dans l'hémisphère sud, les phases de condensation pour les régions cryptique (cf. 1.2.4 plus loin) et anti-cryptique ne sont pas équivalentes durant la nuit polaire, conduisant à une masse dans l'anti-cryptique supérieure de $22\pm 9\%$: la hauteur moyenne maximale atteinte dans la région cryptique est $0,31\pm 0,10 \text{ m}$, et $0,38\pm 0,08 \text{ m}$ dans l'anti-cryptique (d'après une modélisation de Schmidt *et al.* (2010) pour l'hémisphère sud, en supposant une densité de 920 kg.m^{-3}).

Le suivi sur plusieurs cycles annuels a révélé des variations interannuelles d'épaisseur et de calendrier seulement mineures ; moins de 10% de l'épaisseur de CO_2 au pôle sud au milieu de l'hiver austral (Litvak *et al.*, 2007, Prettyman *et al.*, 2009).

1.2.3 Taille de grains et densité lors de la formation

Taille des cristaux

Les tailles de grains de condensat de CO_2 en surface vont de quelques dizaines de millimètres à une centaine de millimètres d'après la modélisation des spectres d'OMEGA (Schmitt *et al.*, 2005, Langevin *et al.*, 2005). Les grains de H_2O sont plus petits ; cette taille varie selon le mode de condensation qui est déterminant. D'après des considérations microphysiques, la neige de CO_2 précipitée a probablement des grains de rayon allant de dix microns (taille minimale pour diffuser efficacement les radiations thermiques) à plusieurs centaines de microns (Forget *et al.*, 1998b). En revanche, les dépôts créés au sol doivent avoir une texture moins granuleuse et être composés de grains plus gros, car on peut s'attendre à une condensation plus rapide dans les airs qu'au sol. Les accumulations qui résultent de chutes de neige ont vraisemblablement une moindre densité que ce qui est condensé au sol (Haberle *et al.*, 2004).

Le fait que la distribution de taille des grains dans les dépôts saisonniers soit mal connue empêche de prédire précisément la densité du CO_2 , qui est en principe calculable via une correction de compaction. Par combinaison de données gravimétriques et de données topographiques obtenues par la sonde Mars Global Surveyor, la densité moyenne des dépôts saisonniers a été estimée par Smith *et al.* (2001) à $0,91\pm 0,23 \text{ g.cm}^{-3}$. Par la suite l'utilisation conjointe des mesures de différents instruments a mené à des densités sensiblement éloignées de ce résultat. Feldman *et al.* (2003) ont suggéré que la densité du CO_2 solide de la calotte est considérablement plus faible que celle déduite des variations observées sur l'orbite de Mars Global Surveyor. Puis, toujours par combinaisons de données altimétriques et mesures spectroscopiques et l'utilisation de modèles, la densité de glace de CO_2 a été estimée à environ $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ par Haberle *et al.* (2004), $0,5 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ par Aharonson *et al.* (2004). Cette dernière valeur correspond pour le CO_2 à une compacité de $0,32 \pm 0,06$, soit une porosité de l'ordre de 70%, similaire à la porosité d'une neige terrestre légèrement évoluée. Ces estimations sont issues de l'étude des dépôts de l'hémisphère nord. Des processus propres à cette région seraient responsables de la faible densité de sa couverture saisonnière. Plus récemment, en utilisant les données de l'altimètre MOLA, la masse volumique des dépôts saisonniers sud

a été estimée varier entre 0,40 et 1,25 g.cm⁻³ (Litvak *et al.*, 2007). Ces valeurs de densité sont – de légèrement à très fortement – plus grandes que la densité de la neige d’eau terrestre (de l’ordre de 0,30 g.cm⁻³) mais 43% plus faible que la densité théorique de la glace compacte de CO₂ : 1,562 g.cm⁻³. Ceci s’explique de toute évidence par des dépôts qui ne sont pas denses partout (Eluszkiewicz et Moncet, 2003).

Localement, certaines régions ont plus d’accumulation de condensats, comme c’est le cas d’Acidalia (dans l’hémisphère nord) qui a une plus faible altitude que les régions alentours et est exposée à des vents catabatiques depuis Chasma Borealis (cf. Figure 1.8). Il en résulte un taux de dépôt de CO₂ plus grand que dans les autres régions à la même latitude (Prettyman *et al.*, 2009).

D’après des considérations de transfert radiatif et de microphysique, le CO₂ dans les calottes saisonnières martiennes peut se métamorphoser rapidement en une couche polycristalline réarrangée, quelle que soit la taille de grain initiale (Eluszkiewicz *et al.*, 2005). Cette transformation en un slab imperméable, étendu sur de grandes surfaces, peut mener aux longueurs de parcours moyens centimétriques à décimétriques repérées par certaines observations (voir plus loin).

Les cold spots

Les mesures d’émission thermique des dépôts saisonniers, à commencer par la mission Viking, ont rapidement mis en évidence des zones glacées avec une température de brillance (cf. équation 2.9) anormalement basse par rapport aux prédictions, jusqu’à une dizaine de kelvins d’écart pour les premières observations (Kieffer *et al.*, 1976). Ces régions sont qualifiées de *froides*, souvent désignées par leur terme anglais *cold spots*, toutefois il faut garder à l’esprit que ces surfaces apparaissent froides à l’observation mais ne le sont pas forcément. Viking a repéré ces zones comme étant larges de plusieurs centaines de kilomètres et observables pendant quelques jours. Les optimisations d’instruments suivants ont permis de mesurer des températures de brillance jusqu’à 30 ° C inférieures à la température cinétique de surface attendue, et sur des surfaces plus petites, de quelques dizaines de kilomètres (Titus *et al.*, 2001). La connaissance de la composition des régions anormalement froides est importante car elles modifient le bilan énergétique local, pendant plusieurs semaines parfois, et doivent alors être prises en compte dans les modèles de circulation générale (les GCM).

Plusieurs causes possibles se sont distinguées pour expliquer cet écart aux températures prévues. La première est une mauvaise ou incomplète estimation des propriétés des condensats, plus précisément de l’émissivité du CO₂ solide. La seconde est la présence de nuages de CO₂ dans l’atmosphère, au-dessus des zones de mesure. Une autre serait liée à une diminution des pressions partielles de CO₂ en surface résultant d’une accumulation locale de gaz non-condensables. Cependant des considérations thermodynamiques et cinétiques montrent que cette dernière hypothèse ne peut pas expliquer des écarts de température aussi importants que ceux observés (Kieffer *et al.*, 1976). Le lien entre ces régions et des condensations atmosphériques a été établi : les spectres de *cold spots* ont pu être reproduits de façon satisfaisante par modélisation de transfert radiatif avec des nuages de CO₂ et au sol des dépôts de neige fraîchement tombée (Forget *et al.*, 1995). La présence seule de nuages n’entraîne pas une faible émissivité apparente s’ils ne sont pas associées à des précipitations. En incluant les contaminations connues dans les régions d’étude, les modélisations indiquent des particules de rayon supérieur à une dizaine de microns dans les nuages, et pour la neige au sol des tailles de grain de l’ordre du millimètre (Forget *et al.*, 1995).

Ultérieurement, les observations des émissions thermiques des *cold spots* de l'hémisphère nord à l'aide de l'instrument TES/MGS ont conforté l'idée qu'ils résultent principalement de CO₂ en grains fins et que leur formation est très dépendante de la topographie (de préférence près des cratères et sur les pentes inclinées vers le pôle). Au nord, où ces manifestations sont plus fréquentes que dans l'hémisphère sud, plusieurs régions très anormalement froides sont présentes sur les cotés de la calotte polaire permanente. Outre la cartographie spatiale obtenue par TES, l'analyse de ses données montre que les nuages sont responsables d'une fraction des *cold spots*, mais la plupart doit être liée à des phénomènes de surface : condensation de CO₂ en grains fins directement au sol ou accumulation de neige soufflée par le vent (Titus *et al.*, 2001). Toutefois, une étude récente des dépôts saisonniers nord, à partir des données de TES également, fait état que dans les régions de *cold spots* si l'émissivité mesurée est celle de glace CO₂ pure cela est lié à l'absence de détection de poussières plutôt qu'à des grains plus petits que ceux des condensats alentours. Ces régions apparaissent ainsi comme des zones particulièrement propres, pas forcément par l'absence de contamination ; les poussières pourraient être *cachées* à l'intérieur des grains condensés (Hansen, 2013).

Concernant les paramètres temporels des *cold spots*, Titus *et al.* (2001) trouvent que dans la majorité des cas ils se forment au cours de la nuit polaire, notamment au cours du deuxième tiers de l'automne. Ensuite, beaucoup disparaissent en l'espace de quelques jours à quelques semaines. L'évolution rapide de la neige, consistant en une augmentation de la taille de grain et se traduisant par une augmentation d'émissivité, doit être considérée pour expliquer la courte durée de ces manifestations, outre la variabilité des condensations atmosphériques (Forget *et al.*, 1995).

Slab de glace

De même que les mesures d'émission thermique par l'instrument TES montrent l'existence de régions de températures apparentes "anormalement" froides par rapport aux températures cinétiques de surface, elles montrent également l'existence de zones englacées dans lesquelles ces deux paramètres sont au contraire quasiment égaux (Titus *et al.*, 2001). Dans ces dernières régions les spectres acquis sont proches de spectres de corps noir, suggérant une glace de très forte émissivité. De longs parcours optiques, soit des gros grains de glace apparents, peuvent expliquer cette forte émissivité. Ce type de glace est désigné par le terme de *slab* de CO₂. Avec une glace sous forme de slab, l'émissivité provient aussi de l'intérieur du dépôt et non seulement de sa surface.

Outre des considérations thermiques, cette structure particulière de glace peut être constatée par spectroscopie comparée. En effet, la réflectance de la glace de CO₂ dans le visible est généralement forte, du même ordre de grandeur que la glace d'eau, c'est pour cela que la télédétection proche-infrarouge est utilisée sur Mars. La cartographie en réflectance de la région polaire nord par l'instrument OMEGA à 1,08 μm (longueur d'onde d'absorption utilisée comme analogue de l'albédo dans le visible) doit ainsi montrer la présence de CO₂ autant que H₂O. Cependant, la comparaison de cartes à 1,08 μm et à une bande d'absorption caractéristique du CO₂ solide met en évidence la présence de zones à très faible albédo dans le visible mais recouvertes de glace carbonique (Appéré *et al.*, 2011, illustré en Figure 1.10). Elles apparaissent en bordure de la couche visible de dépôts saisonniers au début de l'hiver ($L_s=300^\circ$ environ). Ces observations témoignent de la présence de CO₂ solide à haute transparence dans le visible. Toutefois, cette transparence n'est pas forcément la cause principale du faible albédo dans le visible. L'hypothèse que l'aspect sombre soit dû à une très grande transparence du slab a été envisagée pendant plusieurs années pour expliquer les zones sombres des régions polaires sud, dont on verrait la surface minérale à travers l'épaisseur de slab.

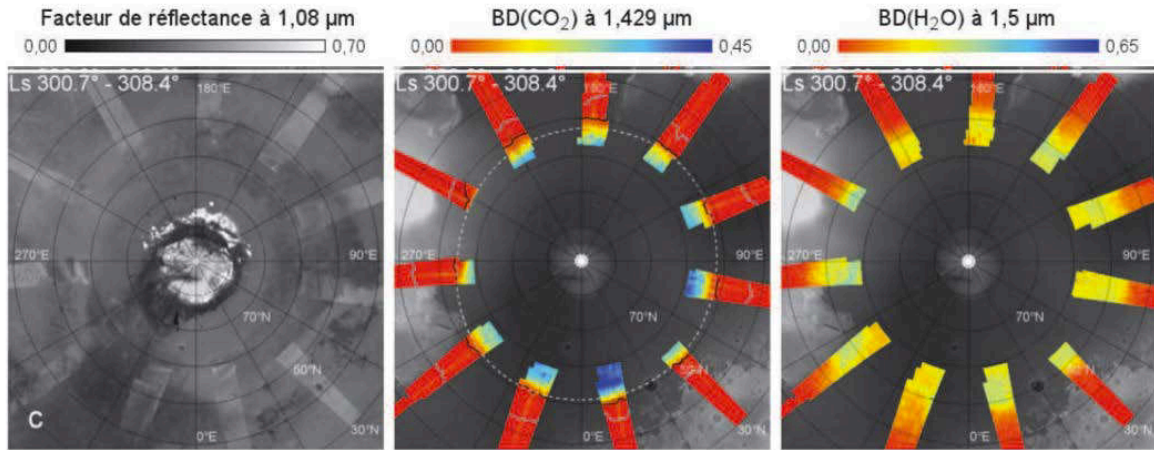


FIGURE 1.10 – Cartographies des dépôts saisonniers nord en terme de (de gauche à droite) : facteur de réflectance à $1,08\mu\text{m}$, profondeur de la bande (=BD) d’absorption du CO_2 solide à $1,429\mu\text{m}$, profondeur de la bande d’absorption de H_2O solide à $1,500\mu\text{m}$, en moyenne sur $L_s=300,7^\circ$ - $308,4^\circ$. En fond, relief de surface d’après des mesures altimétriques (Appéré, 2012).

Récemment il a été démontré grâce à des études spectrales que leur faible albédo est dû principalement à la présence de poussière en surface du slab (Langevin *et al.*, 2006). Les cartographies effectuées par Appéré *et al.* (2011) à partir des données OMEGA montrent que par la suite ces dépôts s’éclaircissent (ils sont nettement visibles à $L_s=350^\circ$), témoignant de modifications du slab de glace au cours du temps.

Le slab est supposé pouvoir se former par condensation directe au sol, par refroidissement radiatif de cette surface (Kieffer *et al.*, 2000). A la condition cependant qu’il n’y ait pas de gradient de diffusion du CO_2 , c’est-à-dire pas d’accumulation notable de gaz non-condensables à cet endroit au fur et à mesure de la condensation du gaz carbonique. Dans ce cas la formation d’un slab épais à surface lisse est favorisée (Titus *et al.*, 2001). Au contraire, si la concentration en gaz non-condensables est non négligeable, la distribution non homogène de pressions partielles accentue les proéminences cristallines en surface, devant résulter en des cristaux sous forme de longues colonnes orientées selon le gradient de diffusion. De telles glaces ont pu être formées en laboratoire (Kieffer, 1968), mais toujours par conductivité thermique au contact d’un substrat froid, et non par refroidissement radiatif. La perte radiative est difficile à reproduire en laboratoire, comme nous pourrions le voir plus loin d’après les expériences entreprises pour ce travail.

Titus *et al.* (2001) trouvent qu’une grande partie des régions polaires est recouverte de ce type de glace à la formation des condensats saisonniers; il suggère que la condensation directe en surface sous cette forme doit être le processus dominant de la croissance des dépôts polaires saisonniers.

Outre la condensation directe de slab, les givres de CO_2 à grains fins doivent rapidement subir du métamorphisme (cf. 2.2), les transformant en une couche de glace imperméable. Alors qu’un premier modèle énonçait que des contraintes de taille de grain initiales devaient s’appliquer, un nouveau modèle suppose que le métamorphisme s’effectue quelle que soit la taille de grain de glace initiale (Eluszkiewicz, 1993; Eluszkiewicz *et al.*, 2005). Ce nouveau modèle considère cette fois un processus de densification des condensats, par diffusion de gaz CO_2 entre les grains de même nature.

1.2.4 Evolution spatio-temporelle des condensats

L'air martien est peu abondant, le rendant relativement incapable de redistribuer la chaleur par convection, tandis que les processus de mouvement de matière par évaporation et condensation sont très importants. Ceci a pour conséquence que les surfaces glacées martiennes ont nettement plus tendance à être mises en forme par l'insolation et autres rayonnements provenant de l'atmosphère que les surfaces terrestres (Kelly *et al.*, 2006). Au sortir de la nuit polaire, lorsque les rayons du soleil éclairent de nouveau les régions polaires en atteignant progressivement des latitudes croissantes, des phénomènes dynamiques liés à cet apport énergétique se produisent ; cette partie va les présenter. Les processus microphysiques de métamorphisme et sublimation, qui conduisent à des modifications des condensats et leur retrait, sont présentés avec leurs définitions générales dans le chapitre suivant. Les conditions d'observation de la sublimation des condensats au printemps est bien meilleure que celles de sa formation dans les zones plongées dans la nuit polaire, cependant les effets des premières incidences solaires au sortir de cette période obscure sont peu observables et encore mal renseignés.

Paramètres d'évolution

La modification des condensats saisonniers et la récession affectent les bords de la couche en se rapprochant progressivement du pôle. Lorsque la sublimation commence aux bords, le dépôt continue encore au pôle, non éclairé (Kelly *et al.*, 2006). Le flux incident après la nuit polaire est relativement limité à cause de la faible hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon.

Au cours du printemps les condensats montrent de forts changements, observés à travers les mesures de réflectance dans le visible ou les forces d'absorptions des glaces H₂O et CO₂, ces paramètres pouvant être liés à des variations de contamination ou de tailles de grains de glace. Les évolutions des condensats saisonniers sont habituellement abordées indépendamment pour chaque hémisphère. En effet les phénomènes observés et les paramètres temporels y apparaissent avec certaines différences. Cependant, l'amélioration du suivi spatio-temporel et l'accumulation de données est peut-être en train de rapprocher les phénomènes printaniers observés de part et d'autre, et comme l'indiquent Pommerol *et al.* (2013) il est possible que le comportement des deux hémisphères soit beaucoup plus similaire que précédemment envisagé. Pour mettre en évidence ces différences de comportement observées jusqu'alors entre les deux pôles, nous présentons ici le cas des régions polaires sud puis dans un second temps celles du nord. Cette partie s'intéresse en particulier aux évolutions d'albédo et de la taille de grains apparente des condensats.

Albédo L'albédo désigne la part d'énergie qui est réfléchi par rapport à un flux incident. Plusieurs définitions d'albédo existent, suivant que l'ensemble du spectre ou une longueur d'onde seulement est considéré, selon aussi la géométrie d'incidence et d'observation. Dans cette partie il est question de l'albédo dans le visible, les données étant des mesures spectrales de réflectance à une longueur d'onde proche de 1 μm , pris comme analogue du comportement dans le visible. Ce qui contrôle largement l'albédo c'est la distance moyenne qu'un rayon lumineux effectue à travers la glace entre les interfaces glace-air, ainsi qu'entre interfaces solides aux jonctions de grains, c'est-à-dire entre les opportunités d'être transmis/réfléchi (diffusion multiple).

Evolution texturale des condensats Les mesures spectrales dans l'infrarouge proche et l'infrarouge moyen renseignent sur la diffusion dans les condensats (cf. Chapitre 4). En particulier, les profondeurs de bandes insaturées de glace CO₂ près de 2,28 et 2,32 μm sont des indicateurs directs des longueurs de parcours optiques à l'intérieur de la glace et permettent

de faire la distinction entre grains fins (neige) et gros grains (neige métamorphisée ou condensation de slab) de CO_2 (Glenar *et al.*, 2005). Ces parcours moyens dans le CO_2 sont variables dans le temps et l'espace. De l'ordre de la centaine de microns par endroits, ailleurs la longueur de diffusion effective dans le CO_2 solide peut être vraisemblablement très grande, jusqu'à 1 m. Ce cas extrême, qui ne correspond alors clairement pas à des tailles de grains indépendants réels, peut être observé dans des slabs très purs de glace CO_2 , glaces très compactes dont l'agencement et l'orientation des cristaux sont favorables à une transmission optimale dans le solide.

Concernant l'influence de la texture elle-même sur les processus d'évolution, des expériences ont montré que la taille des grains est un paramètre peu important, la porosité l'est un peu plus. L'équilibre thermique est un paramètre limitant de la cinétique de sublimation (Blackburn *et al.*, 2010).

Au sud

La couche condensée formée pendant la nuit polaire apparaît symétrique, les régions cryptique et anti-cryptique ont toutes deux un fort albédo dans le visible.

La **région cryptique**, terme introduit par Kieffer *et al.* (2000), est un élément majeur de la calotte saisonnière sud, du début au milieu du printemps ($L_s=200^\circ$ - 230°). A cette période elle s'étend de 60° E à 210° E à des latitudes autour de 80° S ; sa taille évolue avec le temps. Elle apparaît alors comme une large zone se différenciant du reste des régions polaires par une évolution distincte (cf. Figure 1.11). Précisément, elle présente deux caractéristiques a priori contradictoires : un albédo faible, similaire à celui des surfaces sans glace, et une température faible, environ -130° C soit la température de condensation du CO_2 donc indiquant la présence de glace. La faible température de cette zone a été attribuée à un slab clair de

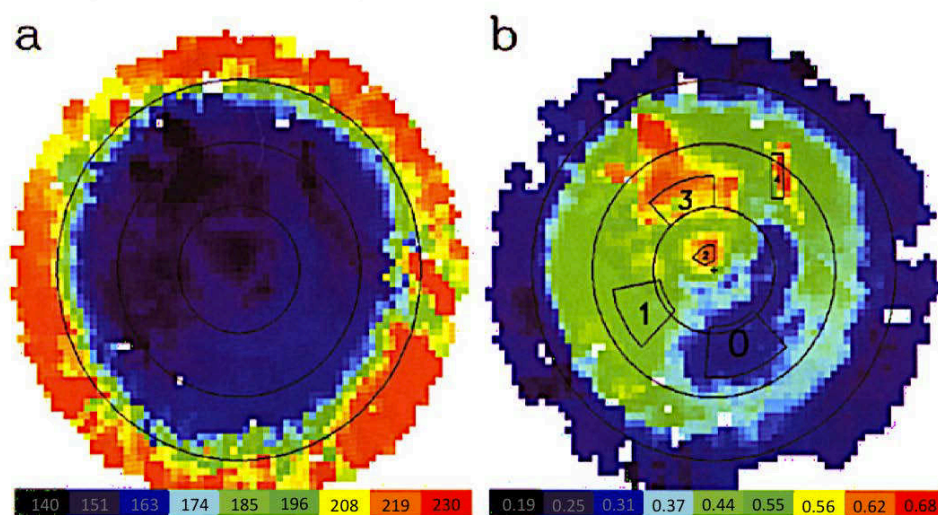


FIGURE 1.11 – Les régions polaires sud au milieu du printemps ($L_s=217,4$ - 220°). L'image a. montre la température de brillance à $30\mu\text{m}$, l'échelle est en kelvins. L'image b. est une carte d'albédo sur laquelle se distinguent trois zones principales, dont la calotte permanente (2) et la région cryptique (0), et une région de "calotte claire" (3). D'après Kieffer *et al.* (2000).

glace de CO_2 presque pure, avec un albédo qui résulterait alors de l'absorption dans la surface sous-jacente. La spectroscopie proche infrarouge d'OMEGA a permis de montrer l'absence

de signature d'une telle formation : en effet la région cryptique est caractérisée par de très faibles signatures de glace de CO₂, ce qui n'est pas cohérent avec un épais slab transparent de glace de CO₂. Des modèles indiquent plutôt que le faible albédo est le résultat d'une forte contamination par la poussière dans une fine couche granulaire supérieure à grains grossiers (65 à 70% de poussière) recouvrant une couche de glace de CO₂ presque pure (Langevin *et al.*, 2006 et 2007). On qualifie d'*anti-cryptique* le reste de la couche saisonnière qui ne présente pas le même comportement original que la région cryptique.

Toutefois, une asymétrie d'albédo a été créée lors de la condensation, la formation de dépôts par chute de neige étant estimée plus importante dans la région anti-cryptique. Or les variations locales et globales d'albédo vont être de très grande importance dans l'évolution des dépôts saisonniers : ils contrôlent la sublimation et entraînent une asymétrie lors de la récession de la couche condensée (Schmidt *et al.*, 2009). Cette différence d'évolution entre régions cryptique et anti-cryptique concerne l'albédo et la part de surface sans glace ; les masses sublimées au cours du temps semblent en revanche symétriques par rapport au pôle géographique (Schmidt *et al.*, 2010).

Une augmentation globale et progressive de l'albédo des condensats de CO₂ est observée au cours du printemps. En effet, le couvert saisonnier apparaît plus clair à la fin du printemps qu'au début, à l'exception de la région cryptique. Trois explications peuvent être envisagées : une augmentation de l'insolation, la condensation de glace H₂O en surface des condensats, ou encore des effets photométriques liés au CO₂ solide (Titus *et al.*, 2008). Trois phases peuvent être distinguées pour décrire l'évolution complexe au sud, quant à la réflectance et les quantités relatives de CO₂ et de H₂O solides (Pommerol *et al.*, 2011) :

Phase 1 : Diminution de l'albédo et de la force d'absorption du CO₂.

Au début du printemps, jusqu'à $L_s=190-210^\circ$ environ, se produit un assombrissement des condensats, imputable à des dépôts de poussières à leur surface. Ces dépôts sont liés aux phénomènes dynamiques déclenchés par l'apport énergétique associé à l'insolation. Initialement, la plupart de la couche saisonnière est caractérisée par des tailles de grain importantes et le contraste d'albédo entre régions couvertes de glace et celles sans glace est faible (Langevin *et al.*, 2007). De la glace de CO₂ compacte et transparente est présente dans les régions sud au début de l'hiver en particulier dans la région cryptique. Les condensats contiennent des particules de poussières, qui aux premiers rayons du soleil vont s'enfoncer dans la glace. En effet, Portyankina *et al.* (2010) montrent par la modélisation que même quand le soleil est encore bas au-dessus de l'horizon, les particules dans la glace peuvent recevoir une quantité de rayonnement solaire suffisant pour être chauffées, et sublimer alors la glace qui les entourent. Les poussières s'enfoncent ainsi progressivement et rendent la glace beaucoup plus "propre", avec moins de diffuseurs. La vitesse et l'efficacité d'un tel processus de nettoyage de la glace par enfoncement des poussières, à commencer par les plus proches de la surface et de plus en plus profondément dans la couche de dépôts, dépendrait fortement de la forme et l'orientation des grains (Portyankina *et al.*, 2010). L'enfoncement pourrait être très rapide pour emporter les poussières jusqu'à la base de la couche de condensats. La faible diffusion résultante dans cette dernière permet ainsi au substrat d'être sensiblement chauffé par la transmission du rayonnement solaire à travers la couche de slab de CO₂, transparent dans le visible mais opaque dans l'infrarouge. Cette absorption est possible même quand le soleil est encore bas sur l'horizon pour les surfaces de substrat orientées vers lui, c'est à dire vers l'équateur.

La topographie à petite échelle (10-100 m) contrôle localement l'initiation du phénomène de **jets** qui se produit alors (Pommerol *et al.*, 2011). La chaleur acquise par le substrat miné-

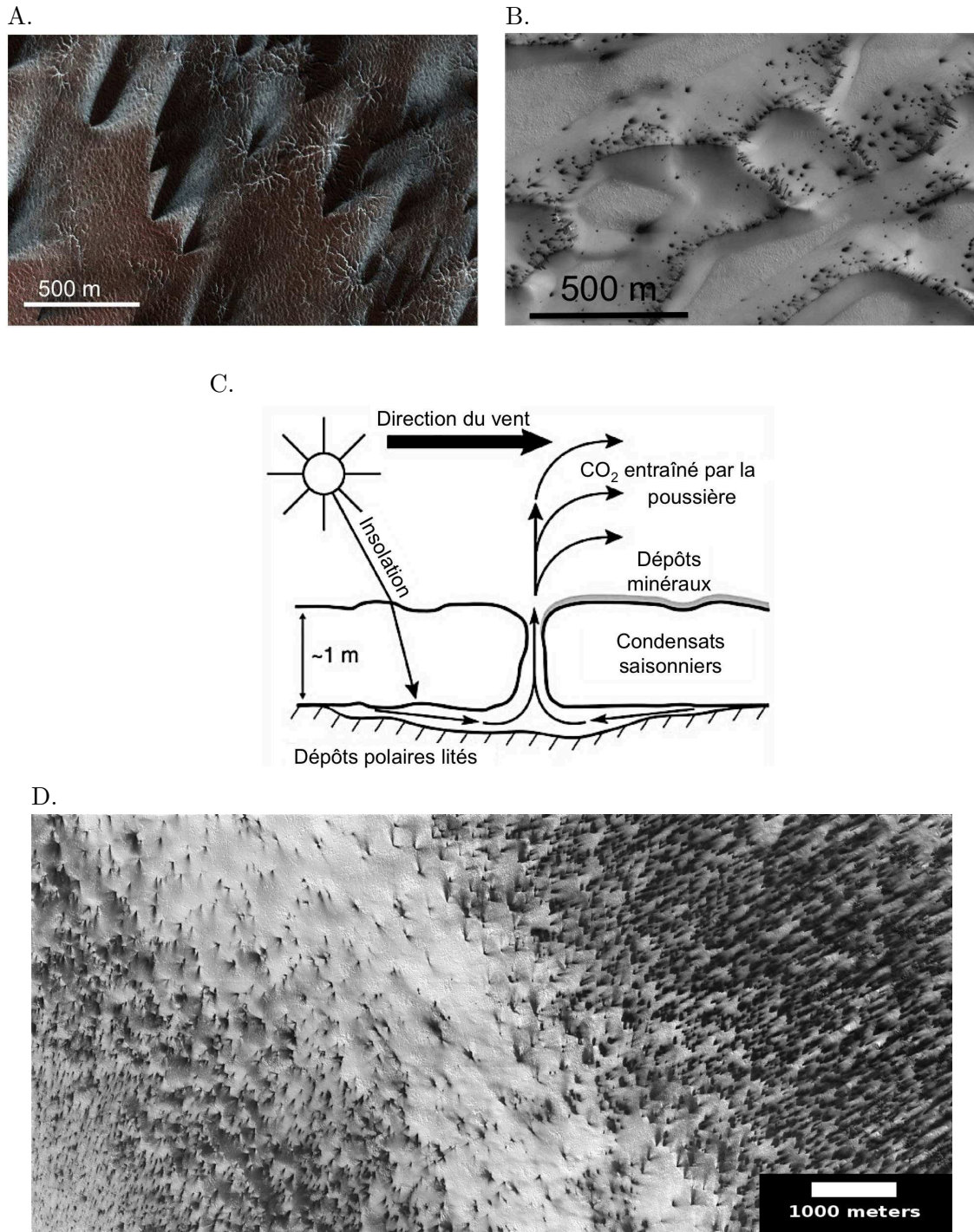


FIGURE 1.12 – Manifestations de surface des phénomènes de geyser au printemps. A. et D. : éventails sombres et araignées des régions sud à deux échelles différentes ; B. : éventails de poussières en zone de dunes dans l'hémisphère nord ; C. : schéma explicatif du mécanisme de geyser (issu de Piqueux *et al.*, 2003). Images HiRISE (NASA/JPL/University of Arizona) : A.= ESP 012028 0930 ; B. : ESP 016769 2610, D. : ESP 011934 0945.

ral a pour conséquence la sublimation de la glace qui est à son contact. La porosité du slab étant nulle ou presque, le gaz ne peut s'échapper et s'accumule à la base. Quand la pression atteint une valeur critique au regard des propriétés mécaniques du slab, celui-ci se fissure, le gaz est éjecté verticalement en emmenant avec lui des particules de substrat. Entraîné par le gaz libéré, ces particules s'élèvent au dessus du sol pour retomber et se répandre à la surface, plus ou moins loin selon leur taille et dans des directions régies par les vents locaux (Piqueux *et al.*, 2003, Kieffer *et al.*, 2006 ; cf. Figure 1.12.C). La modélisation des transferts radiatifs dans une couche de glace transparente a montré que la sublimation basale de la glace par insolation est possible pour des condensats peu poussiéreux et avec des longueurs moyennes de parcours optiques suffisantes (Pilorget *et al.*, 2011). Ces phénomènes de type *geyser* sont observés en surface par la formation d'*éventails sombres*. L'observation d'un nombre d'éventails croissant avec l'épaisseur de glace de CO₂ vient conforter cette théorie (Jian *et al.*, 2009). Des dépressions dans le sol, en forme d'araignées formées par l'intersection commune de canaux métriques ont été observées en lien avec les éventails sombres (Piqueux *et al.*, 2003). Leur creusement est causé par l'enlèvement de poussière du sol lors du processus de jet (Piqueux et Christensen, 2008 ; Hansen *et al.*, 2010). Par leurs parois inclinées, elles forment des lieux privilégiés de réception de l'insolation dès le début du printemps, ce qui expliquerait qu'on observe les éventails à peu près aux mêmes endroits d'une année sur l'autre (Pommerol *et al.*, 2011).

Il existe diverses formes de manifestations de l'activité des condensats au sortir de la nuit polaire, certains vraisemblablement causés par des processus similaires à ceux qui conduisent aux éventails : tâches sombres, écoulements sombres observés sur des pentes, etc. (Portyankina *et al.*, 2012, Hansen *et al.*, 2010), nous ne les détaillerons pas ici. La fracturation associée à ces éjections diminue la transparence de la glace initiale. D'autre part, le dépôt de poussières en surface masque le signal spectral du CO₂, d'où la baisse progressive associée. Localement, les dépôts sombres ont des signatures spectrales de CO₂ et H₂O faibles ou inexistantes. Cette fine couche sombre superficielle va agir comme un écran face aux rayons solaires incidents : la pénétration de ceux-ci dans la glace va être limitée, et par conséquent l'activité de jets devenir moindre.

Les dépôts sombres de surface, notamment les éventails, sont observés avec des tailles très variables, souvent une longueur de l'ordre de la dizaine de mètres, et des distributions tout aussi hétérogènes, que l'influence de la topographie à petite échelle peut expliquer (cf. Figure 1.12). Ils sont observés sur l'ensemble du couvert saisonnier mais leur densité est particulièrement forte dans la région cryptique. En outre, ils sont plus nombreux au plus près du pôle ($>83^\circ\text{S}$) et à haute altitude (Jian *et al.*, 2009).

Concernant la signature spectrale de la glace d'eau, la phase 1 montre selon les endroits observés une diminution ou un plateau (suivi d'une diminution) de la force d'absorption du CO₂ solide et H₂O solide.

Phase 2 : Augmentation de l'albédo et de la force d'absorption du CO₂.

Cette phase d'éclaircissement, jusqu'à environ $L_s=240-260^\circ$, ne peut pas être expliquée par une évolution de la taille des grains de CO₂. En effet une diminution de taille de grain se traduit spectralement par une augmentation d'albédo mais également une diminution de la force des bandes d'absorption. Or les spectres de Mars indiquent un renforcement de la signature spectrale du CO₂, légèrement postérieure à celle de l'albédo (Pommerol *et al.*, 2011).

Cette phase, qui débute à des longitudes solaires différentes selon la latitude, est plutôt liée à la perceptibilité des poussières. Elle correspond vraisemblablement à une étape de *nettoyage* de la glace en surface (Langevin *et al.*, 2009). Les vents enlèvent les particules minérales déposées par les jets de la phase 1 ou laissées en surface par la sublimation des condensats dans

lesquelles elles étaient piégées. Sous l'influence de l'augmentation de température atmosphérique, la sublimation superficielle de la couche de dépôts saisonniers est forte. La redistribution éolienne des poussières sur de plus grandes surfaces, à des distances plus ou moins longues selon la tailles de particules, diminue le contraste global et peut ainsi expliquer l'éclaircissement apparent (Pommerol *et al.*, 2011). Une autre hypothèse envisageable pour le *nettoyage* serait que par sublimation du CO₂ autour des particules contaminantes (chauffées par l'insolation) celles-ci soient entraînées plus profondément dans la couche de glace (Hansen *et al.*, 2013).

L'enlèvement, ou l'enfouissement, des poussières qui avaient été déposées densément dans la région cryptique résulte en une atténuation du contraste d'albédo entre les régions cryptique et anti-cryptique. Cependant, une zone de la région anti-cryptique se démarque elle aussi, qualifiée de *zone claire* par son albédo qui est alors relativement fort (voir sa localisation en Figure 1.11). Pour cette période de mi-printemps, entre $L_s=220^\circ$ et 260° , la modélisation montre de meilleures similitudes par rapport aux spectres d'OMEGA si on considère que les premiers centimètres en surface des condensats (de 1 à 4 cm) sont sous la forme de slab, plutôt qu'en considérant une couche granulaire seulement (Douté *et al.*, 2009). Aussi, l'épaisseur de ce slab superficiel augmente avec le temps, jusqu'à la disparition du CO₂ solide (Douté *et al.*, 2009).

La réflectivité des dépôts au sud, relativement forte, a des conséquences directes sur les transferts radiatifs en limitant la sublimation notamment. La signature spectrale de la glace d'eau continue de diminuer jusqu'à disparaître pendant cette phase, traduisant au final une faible quantité de glace H₂O voire sa disparition.

Phase 3 : Diminution de l'albédo et de la force d'absorption du CO₂.

Dans cette phase finale de la récession des condensats, l'albédo et la signature spectrale du CO₂ solide commencent simultanément à diminuer, sous l'effet de la sublimation du CO₂. Cette phase commence à différents temps selon la latitude et la position sur les dépôts saisonniers en train de disparaître asymétriquement, les surfaces à proximité de la région cryptiques étant plus rapidement désenglacées. Au bout d'un moment la couche de dépôts saisonnier se morcelle, la surface devient un mélange de zones recouvertes de glaces de CO₂ et d'autres où subsistent de la glace H₂O ou seulement le substrat. Ces zones, d'albédo plus faible, sont à des températures supérieures à la température de condensation du CO₂, que les condensats maintenaient constante jusqu'alors.

Au nord

La sublimation au nord est globalement plus symétrique qu'au sud (Appéré *et al.*, 2011). Alors que dans les régions sud la signature spectrale de la glace H₂O montrait une évolution assez monotone, avec une diminution tout au long (ou presque) du printemps, la situation n'est pas la même au nord. La différence principale entre ces deux hémisphères est la quantité de H₂O dans l'atmosphère. Il y en a beaucoup plus au niveau des régions polaires nord, et par conséquent les condensats saisonniers qui s'y forment contiennent une plus grande quantité de glace d'eau en mélange avec le CO₂. Toutefois, au début du printemps la signature spectrale du CO₂ solide est plus forte que celle de la glace H₂O (Pommerol *et al.*, 2013).

Cette forte concentration en H₂O a pour conséquence que la sublimation printanière du CO₂ laisse en surface de la couche de dépôts une fine couche de particules de glace H₂O, qui s'épaissit jusqu'à masquer radiativement la signature spectrale de la glace CO₂ sous-jacente (Appéré *et al.*, 2011). Aussi, alors que la couche saisonnière rétrécit vers le pôle, la sublimation du CO₂ aux latitudes les plus basses laisse place à un anneau de glace H₂O pure.

Repéré d’abord par son aspect clair et sa température modérément froide, supérieure à celle de sublimation du CO_2 (par mesures thermiques avec TES ; Kieffer and Titus, 2001), l’analyse spectrale a par la suite confirmé la composition en H_2O (avec OMEGA par exemple ; Bibring *et al.*, 2005, Appéré *et al.*, 2011). Son épaisseur est estimée à un millimètre environ. La largeur de cet anneau varie avec la longitude et le temps. Elle tend à augmenter, jusqu’à environ 15° de latitude relative, à mesure que le printemps progresse et que la couverture saisonnière s’estompe (Wagstaff *et al.*, 2008). Par la suite, l’anneau sublime, postérieurement au CO_2 . La vapeur d’eau qui est alors libérée va recondenser sur les dépôts saisonniers à proximité, aux latitudes supérieures, qui agissent alors comme des *pièges froids*. Une fine couche de glace H_2O vient ainsi recouvrir les dépôts initiaux. Elle se manifeste fortement dans les spectres de la surface, jusqu’à devenir optiquement épaisse (Appéré *et al.*, 2011).

Ainsi, par l’effet d’une part de l’accumulation en surface de H_2O suite à la sublimation du CO_2 et d’autre part de la recondensation de vapeur d’eau issue de l’anneau, au cours du printemps la signature spectrale de la glace CO_2 diminue sur l’ensemble de la calotte tandis que celle de la glace H_2O augmente (Pommerol *et al.*, 2013, Appéré *et al.*, 2011).

Les évolutions printanières partagent la couverture saisonnière en zones annulaires axées sur le pôle, montrant des propriétés particulières de composition en CO_2 , H_2O et poussières (Giuranna *et al.*, 2007). Des activités de jets, tels ceux présentés au paragraphe précédent pour les régions sud, ont été mis en évidence par l’instrument HiRISE. Des éventails sombres peuvent être observés, avec une densité nettement moindre que dans la région cryptique australe, essentiellement dans des champs de dunes en bordure de la calotte (cf. Figure 1.12.B.). Cette activité dynamique ne peut cependant être possible qu’au début du printemps, quand la couche surjacente de H_2O est encore inexistante ou suffisamment fine pour permettre la pénétration du rayonnement solaire dans de la glace de slab. Comme au sud, cette activité est initiée par la topographie locale, métrique, qui influence l’efficacité de l’insolation reçue à grand angle d’incidence (Pommerol *et al.*, 2013).

Un point de différence entre nord et sud est la quantité de poussière, dans l’atmosphère et en contamination des dépôts condensés. L’albédo au printemps est nettement plus faible au nord qu’au sud, de 25% environ. Cela pourrait être attribué à une plus forte concentration en poussière au nord (Paige et Ingersoll, 1985) car notamment la région frontalière de la calotte nord est le lieu de plusieurs orages de poussières locaux pendant le retrait des condensats de printemps (James et Cantor, 2001), mais plusieurs autres facteurs pourraient en être responsables : modes de condensation différents formant des dépôts avec des propriétés optiques et radiatives distinctes, asymétrie des évolutions printanières causées par ces différences intrinsèques, effets de la circulation atmosphérique, etc.

A l’échelle microscopique, les intervalles des longueurs de parcours moyens à l’intérieur de la glace de CO_2 , de la glace H_2O , et l’intervalle des niveaux de contamination par la poussière sont plus faibles que pour la couverture saisonnière sud (où pour le CO_2 les tailles de grains apparentes sont de quelques millimètres à plusieurs dizaines de centimètres). Dans cette couche saisonnière nord les grains de glace de CO_2 ont des tailles différentes selon la région, de l’ordre du millimètre : 5 mm au pôle et au bord, un peu moins entre les deux. La glace d’eau en bordure de cette couche de CO_2 a une taille de grain relativement petite : 20 μm environ à la mi-printemps (Giuranna *et al.*, 2007). Langevin *et al.* (2005) ont suivi l’étendue de la glace H_2O à la surface et l’évolution temporelle de la taille des grains de glace pour la calotte polaire permanente nord lors d’un été ($L_s = 93$ à 127°). L’étendue de la glace d’eau exposée est restée très stable au cours du mois d’observation. Cependant la taille des grains de glace a varié d’après les spectres mesurés (la force de l’absorption de la glace H_2O

dans la gamme $[1 - 2, 6\mu\text{m}]$ dépend fortement de la taille des grains). Le métamorphisme (cf. 2.2) de la glace ne peut pas expliquer un tel changement de taille des grains (d'environ $100\mu\text{m}$ à plus de $700\mu\text{m}$) en seulement un mois. En fait, du givre de H_2O saisonnier à grains fins (taille inférieure à $100\mu\text{m}$) recouvrant partiellement la calotte polaire nord jusqu'au début de l'été est sublimé, laissant les gros grains ($\simeq 1\text{ mm}$) de la calotte permanente apparaître en surface et dominer les propriétés de réflexion. Cela indique donc que la sublimation n'est pas un phénomène limité au printemps, elle continue en été avec la glace de H_2O .

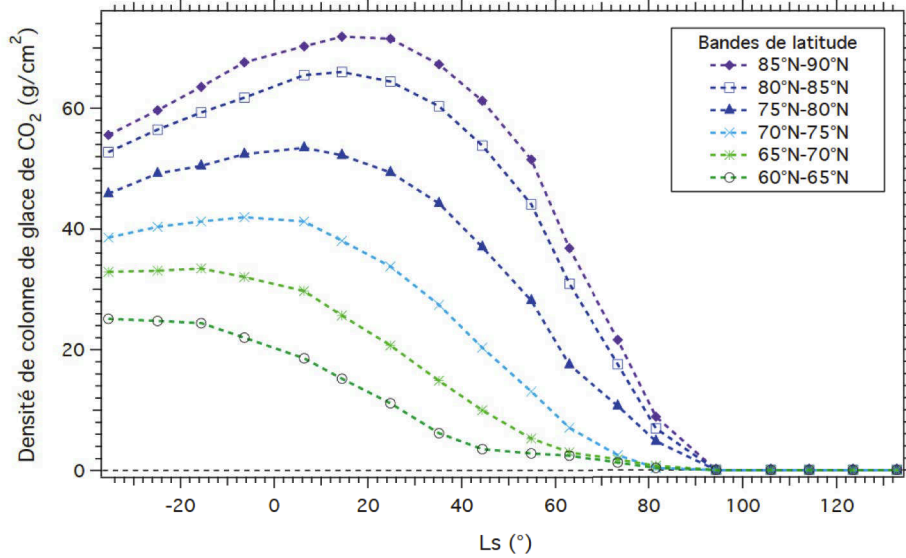


FIGURE 1.13 – Evolution de la densité de colonne de glace CO_2 dans l'hémisphère nord en fonction de la longitude solaire pour différentes latitudes. Données de l'instrument NS/Mars Odyssey moyennées pour chacune des six bandes de latitudes. Extrait de Appéré (2012), d'après Prettyman *et al.* (2009).

Les vitesses de sublimation peuvent être calculées à partir des mesures d'épaisseur de la couche de dépôts. Pour cela, on utilise ici la figure 1.13 qui présente l'évolution temporelle d'épaisseur des condensats mesurés par spectroscopie neutronique au cours des années MY 26 et 27. Chaque courbe est associée à une bande de latitudes ; les pentes traduisent les vitesses de condensation et sublimation des dépôts saisonniers. Intéressons-nous à la sublimation printanière dans l'hémisphère nord, de $L_s = 60^\circ$ à 80° , période au cours de laquelle les pentes sont particulièrement fortes. Cet intervalle correspond pour les hautes latitudes entre 80 à 85° N (courbe bleu foncé) à une diminution de la densité de colonne du CO_2 solide de 36 à 9 g.cm^{-2} , soit en moyenne $1,35\text{ g.cm}^{-2}$ par degré de longitude solaire.

Dans le cas d'une glace de CO_2 compacte, de masse volumique $1,562\text{ g.cm}^{-3}$, l'épaisseur sublimée correspondante est environ $8,6\text{ mm.L}_s^{-1}$. De façon similaire, c'est de 5 mm aux moindres latitudes ($75\text{--}80^\circ\text{ N}$, courbe bleue) et d'environ 11 mm plus vers le pôle ($85\text{--}90^\circ\text{ N}$, courbe violette) qu'est abaissée la surface des dépôts saisonniers lorsque la diminution est la plus rapide.

La valeur de $8,6\text{ mm.L}_s^{-1}$ équivaut à environ $220\text{ kg.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est bien supérieure mais pas incohérente avec l'estimation de Litvak *et al.* (2004) d'une sublimation moyenne dans les régions polaires nord de $50\text{ kg.km}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $L_s = 15^\circ$, c'est à dire au début du printemps quand l'insolation est encore peu efficace.

1.3 Problématique de la thèse

Nous venons de voir que le cycle des saisons sur Mars plonge les régions polaires dans l'obscurité plusieurs mois dans l'année. Au cours de cette nuit polaire, le refroidissement radiatif de la surface et de l'atmosphère entraîne une chute des températures jusqu'à permettre la condensation de la vapeur d'eau tout d'abord, puis de celle du CO_2 atmosphérique. Ces températures sont dépendantes des pressions locales de surface. Elles provoquent le dépôt de condensats, par chute de neige ou condensation directe à la surface. Les dépôts saisonniers sont essentiellement constitués de CO_2 , élément prédominant de l'atmosphère. Environ 25% de l'atmosphère condense ; cette condensation massive entraîne un fort enrichissement relatif de l'atmosphère en gaz non condensables (Ar , N_2 principalement). De la glace d'eau et des poussières peuvent s'ajouter dans la composition de la couche de dépôts. Celle-ci s'étend jusqu'aux moyennes latitudes, sur une épaisseur inférieure au mètre (l'épaisseur est maximale au pôle, où la condensation dure le plus longtemps). Selon les modalités de condensation et l'occurrence de métamorphisme éventuel, les condensats ont des densités très variables et les tailles de grain (réels ou apparents) peuvent aller de la centaine de microns à plusieurs décimètres. Ce dernier cas correspond à la forme de glace de carbonique compacte et transparente dans le visible appelée *slab*. Les condensats saisonniers montrent des évolutions de propriétés optiques et de composition après la nuit polaire, au fur et à mesure que l'insolation atteint les hautes latitudes et que les dépôts subliment.

Si depuis plusieurs années les instruments envoyés à la surface de Mars ou en orbite autour de la planète ont fourni de très nombreuses informations sur le cycle du CO_2 , de nombreuses questions subsistent pour caractériser les condensats saisonniers et les processus qui contrôlent les évolutions observées. Les mesures ont permis de caractériser les dépôts à grande échelle (quantité, épaisseur, position de la bordure de la couche de dépôts au cours du temps). A plus petite échelle, les analyses spectrales dans le proche infrarouge permettent de décrire les composés présents en surface (de quelques microns à quelques centimètres de profondeur selon la transparence de la couche superficielle) et les mélanges éventuels, ainsi que des indications sur les propriétés optiques de la glace, en particulier la longueur de parcours moyen des photons. Il manque des données expérimentales pour préciser ces paramètres, améliorer la compréhension des multiples processus dynamiques observés et définir précisément le rôle des condensats saisonniers dans les cycles globaux des volatiles. Pour cela, il faut pouvoir quantifier divers paramètres liés aux dépôts : tailles de grains condensés, relation entre ces tailles *réelles* et les tailles *optiques* utilisées dans les modèles par inversion spectrale, interactions avec les poussières, densité, conductivité thermique, influence du mode de condensation sur ces caractéristiques, etc. Plus largement, ce sont les processus de formation, métamorphisme, altération et sublimation qui ont besoin d'être étudiés expérimentalement, afin de confirmer, infirmer ou approfondir les théories associées. C'est par exemple le cas de l'activité de geyser énoncée lors de la description de l'évolution spatio-temporelle, qui implique des propriétés de transparence et de résistance mécanique particulières. Celles-ci ne sont pas connues et constituent un paramètre déterminant de la fissuration supposée de la couche de slab par surpression à la base. Des modélisations de la limite d'élasticité ont été entreprises mais les estimations sont peu précises par manque de données expérimentales sur la glace carbonique (Portyankina *et al.*, 2010).

Chapitre 2

Propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone

Dans ce chapitre sont présentés les processus thermodynamiques auxquels sont soumis les condensats martiens, et les moyens de les évaluer quantitativement. Une première section s'intéresse aux changements d'états dans un système pour tendre vers l'équilibre thermodynamique. La section suivante présente les modifications susceptibles d'affecter l'état solide en définissant différents types de métamorphismes. La troisième section se concentre sur les considérations thermiques, à travers les échanges avec le milieu environnant et les évolutions de température du système. En particulier, les paramètres qui déterminent les propriétés du système vis-à-vis des énergies calorifiques, reçues et émises, sont abordés. Ensuite une section est consacrée au dioxyde de carbone et présente ses caractéristiques microphysiques, en donnant notamment les valeurs de plusieurs constantes thermodynamiques et des informations sur la formation cristalline de la phase solide. Afin d'appliquer les notions thermodynamiques présentées ici, la dernière section donne des ordres de grandeurs associés à une utilisation expérimentale du CO_2 solide, puis présente et quantifie les flux énergétiques entre les condensats et leur environnement martien.

2.1 Transitions de phases

Un système macroscopique est dit en état *stationnaire* si toutes les grandeurs qui le caractérisent ne varient pas avec le temps. Si en plus ces grandeurs sont constantes en tout point de l'espace, il est dit à l'*équilibre thermodynamique*. Un système isolé, qui ne serait plus soumis à des contraintes extérieures, tend naturellement vers cet état d'équilibre. Lorsque le système n'est pas en état stationnaire, il subit une *transformation*.

2.1.1 Phases d'un corps

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce ainsi : au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme d'énergie thermique et de travail. Parfois cette transformation fait intervenir un changement de phase du corps. En effet un corps peut exister sous différentes formes physiques, les phases ou états, déterminées par les conditions de température et de pression. Nous ne parlons ici que de transitions de phase de *premier ordre*, qui sont les transitions ordinaires.

Les phases les plus courantes sont les phases liquide, gaz et solide (en outre à l'état solide le corps peut adopter différentes phases de cristallisation). La représentation de Clapeyron est habituellement utilisée pour présenter les courbes d'équilibre $T=f(P)$ entre deux phases d'un même corps pur dans le plan (T, P) . La **pression de vapeur saturante** P_{sat} désigne la pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase solide ou liquide à une température donnée dans le système fermé. Elle dépend de la température seulement. Selon les paramètres environnementaux toutes les phases ne sont pas possibles. Ainsi, pour le cas de l'eau par exemple, elle est présente sur Terre dans ses trois états tandis que sur Mars les pressions plus faibles empêchent l'existence d'eau liquide en surface. Pour des raisons similaires, le CO₂ de la surface martienne ne peut qu'exister sous forme gazeuse et solide (cf. Figure 2.1). On ne considèrera donc ici que les transitions de sublimation (passage de l'état solide à vapeur) et de condensation (passage de l'état gazeux à solide).

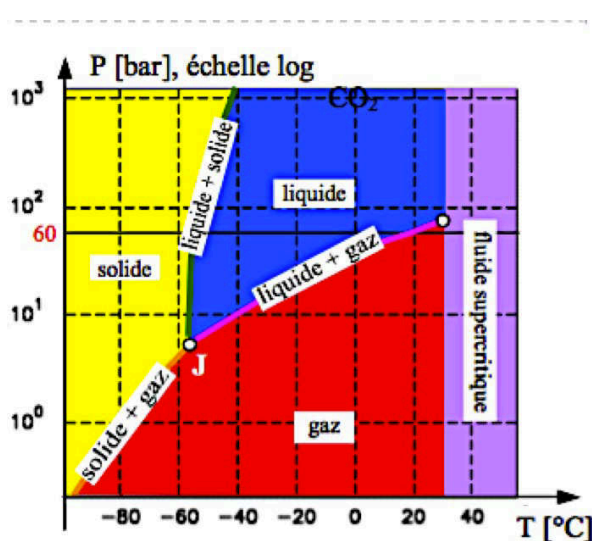


FIGURE 2.1 – Diagramme de phases schématisé du CO₂.

2.1.2 Chaleur latente et enthalpies de transition

Les transitions de phase s'opèrent à température constante. Une certaine quantité d'énergie est nécessaire pour faire passer le corps d'un état à un autre : cette quantité est appelée chaleur latente de transformation. Elle est fonction de la température. On note L cette quantité d'énergie absorbée ou libérée, par unité de masse ou de mole du corps pur. Par exemple la sublimation est un phénomène endothermique ; la chaleur latente associée est une valeur positive. La chaleur latente est aussi appelée **enthalpie** ; en fait c'est une variation d'enthalpie, entre un état initial à l'équilibre, d'enthalpie H_1 et un état final à l'équilibre également, d'enthalpie H_2 : $\Delta H = H_2 - H_1 = L$ (Remarque : l'enthalpie H est définie par la fonction $H = U + pV$ en notant U l'énergie interne du système, p sa pression et V son volume.)

Aux différentes transitions correspondent différentes enthalpies. Le passage de l'état solide à l'état de vapeur, qui se produit lorsque la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante à la température considérée, s'accompagne d'une *enthalpie de sublimation* ΔH_{sub} . L'*enthalpie de condensation* est l'inverse de cette valeur ; la condensation est exothermique.

2.1.3 Equation de Clapeyron

L'équation de Clapeyron (ou relation de Clausius-Clapeyron) décrit l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température au cours du changement d'état d'un corps pur. Son expression différentielle, où L désigne la chaleur latente de changement d'état correspondante à la température T et ΔV désigne la variation du volume molaire au cours du changement de phase, est :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (2.1)$$

La chaleur latente libérée ou absorbée lors d'une transition de phase est fonction de la température à laquelle se produit le changement. Cependant sur un intervalle relativement faible de températures, même de plusieurs degrés, la chaleur latente peut être supposée constante. En intégrant cette relation entre deux états d'équilibre de sublimation-condensation (en supposant que le gaz formé lors de la transition se comporte comme un gaz parfait), on obtient :

$$P_{sat}(T) = P_{sat}(T_0) \exp \left[-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.2)$$

avec $R = 8,314 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

L'équation de Clapeyron montre que la pression de vapeur saturante P_{sat} est fonction fortement croissante de la température. Plus les gradients de température sont grands, plus ceux de pression le sont, et plus le transport de phase gazeuse et la sublimation/condensation sont forts, et par conséquent les transformations au sein de la glace s'en trouvent plus importantes.

2.2 Métamorphisme

En Sciences de la Terre le terme *métamorphisme* désigne des processus de réarrangement physique de molécules. Si ce terme peut évoquer en premier lieu à un géologue le processus affectant des roches au sein du globe terrestre, il est employé ici pour le phénomène qui se produit dans les glaces et que l'on observe dans les neiges terrestres (le terme *métamorphose* est parfois utilisé). Ne pourrait-on pas imaginer de pareilles évolutions au sein des couches de condensats saisonniers martiens ? Sur Terre le manteau neigeux évolue au cours de l'hiver et du printemps ; les changements sont en partie dus à des causes mécaniques (enfouissement entraînant une augmentation de poids au-dessus des grains, dégradation des cristaux par le

vent). Ces processus affectent la neige en modifiant la taille et la forme des cristaux, et en augmentant généralement la densité et la cohésion des couches (Bolognesi, 2002). Des processus de métamorphisme peuvent s'y ajouter. On en distingue différentes sortes selon les contraintes thermodynamiques appliquées : *métamorphisme de gradient thermique* ou *métamorphisme isotherme*. Un *métamorphisme de fonte* peut également exister avec la neige terrestre mais inapplicable au CO₂ martien car impliquant le passage par une phase liquide.

En conditions isothermes

Le métamorphisme isotherme, aussi appelé *métamorphisme sous faible gradient*, se produit quand les gradients de température dans la neige sont faibles (moins de 5 °C par mètre dans le cas des neiges terrestres). Il a ainsi généralement lieu dans d'épaisses couches neigeuses dans lesquelles, à l'échelle du grain, les écarts thermiques entre la surface et la base de la couche apparaissent faibles. Les épaisseurs importantes de neige sont possibles grâce à l'accumulation progressive des couches qui se superposent au fil des précipitations. Les molécules d'eau des grains de neige se réorganisent, les densités, tailles et formes de grains changent. La modification de la forme des grains est due au fait que l'énergie superficielle dépend de la courbure de la surface des cristaux. La pression de vapeur saturante augmente avec la courbure, alors pour uniformiser les pressions locales il s'effectue un transport de matière depuis les zones convexes vers les zones concaves, par sublimation-condensation et sans direction privilégiée. Les grains deviennent alors plus lisses et arrondis. Aussi, les plus petits grains disparaissent et la densité augmente.

Parallèlement au métamorphisme isotherme, du *frittage* peut se produire. Il s'agit de la formation de ponts de glace entre les grains en train d'être émoussés. Cette structure rend la couche de neige plus compacte et rigide.

Avec gradient thermique

Alors qu'en conditions isothermes les courbures des cristaux dominent les transformations, lorsque la température n'est pas homogène au sein d'une couche neigeuse le métamorphisme est contrôlé par les différences de température. Les variations de température dans le couvert saisonnier peuvent être dues à des apports de chaleur par le sol (flux géothermique provenant de l'intérieur de la planète et flux de restitution de l'onde thermique saisonnière). En outre, la surface des condensats peut être très refroidie en s'équilibrant avec l'atmosphère. Avec de tels flux l'apparition de gradients négatifs dans des couches décimétriques de neige doit être courante.

Les gradients de température entre deux points proches provoquent des gradients de pression de vapeur saturante (cf. équation 2.2). Il en résulte un déplacement de matière selon une direction précise visant à compenser ces hétérogénéités. A l'échelle du grain, la partie relativement plus chaude va sublimer pour aller se recondenser sur la partie la plus froide. Dans le cas d'une couche de neige soumise à un gradient négatif de température (surface au contact de l'atmosphère plus froide que la base au contact du sol), à l'échelle d'un grain ce gradient va s'exprimer par la sublimation de matière de ce grain. Elle va alors se recondenser au bas des grains situés juste au-dessus de celui-ci, car ils sont relativement plus froids étant donnée leur situation verticale plus élevée. La sublimation-condensation s'effectue préférentiellement selon la verticale. Plus les gradients sont forts et plus le transport de vapeur est important, la vitesse du métamorphisme est alors accélérée.

Ces flux de vapeur au sein de la neige se traduisent par des modifications physiques des cristaux : la taille, la forme et l'agencement vont évoluer et ainsi faire évoluer les propriétés physiques des condensats. Dans ce processus les faces planes vont avoir tendance à se développer par croissance préférentielle de directions cristallines, les grains vont apparaître plus anguleux. C'est une conséquence directe de la tendance qu'a la surface spécifique des grains à diminuer avec le temps, pour diminuer l'énergie de surface.

Remarque : La surface spécifique d'un grain est la surface de glace accessible aux gaz par unité de masse. Ce paramètre a l'avantage d'être mesurable facilement en immergeant l'échantillon neigeux dans un gaz et en mesurant la quantité de gaz adsorbé. Cette méthode permet de s'affranchir des formes et tailles de grains de neige qui ne sont pas toujours aisément déterminables, la question-même de la définition de "taille de grain de neige" étant sujet à débat au sein de la communauté des glaciologues travaillant sur les neiges terrestres.

Les échanges thermiques au travers de la couche condensée évoluent eux-aussi avec le métamorphisme. En effet, des tailles de grains plus importantes (pouvant en outre être associées à un accroissement de la densité) modifient la porosité et la connectivité entre grains au sein de la couche, or la phase solide est meilleure conductrice que le gaz. Les transmissivités de rayonnement sont également affectées, notamment l'albédo vu qu'il dépend directement de la taille des grains (Warren, 1982). L'albédo étant un facteur déterminant des échanges thermiques entre la surface et l'atmosphère, c'est le bilan radiatif local dans son ensemble qui va évoluer en même temps que les condensats saisonniers vont être modifiés à l'échelle microscopique.

2.3 Transferts thermiques

Dans un système qui n'est pas à l'équilibre, la chaleur se propage spontanément des températures les plus hautes vers celles plus basses. On appelle flux thermique la quantité de chaleur échangée par unité de temps. Il existe trois transferts possibles pour cela, régis par des règles bien spécifiques :

- la convection : nécessite un support matériel, avec transfert de matière,
- la conduction : nécessite un support matériel sans faire intervenir de transfert de matière,
- le rayonnement : c'est un mode de transfert d'énergie par des phénomènes électromagnétiques, qui ne nécessite pas de support matériel. La présence de matière, même ténue (du gaz par exemple) peut l'arrêter, en totalité ou en partie.

Ils peuvent exister simultanément dans un système donné, par deux ou les trois, c'est d'ailleurs généralement le cas. Dans le cadre des expériences de cette thèse la convection est négligeable ; les deux derniers modes sont développés ci-dessous.

2.3.1 Rayonnement

Rayonnements électromagnétiques

La matière émet et absorbe en permanence du rayonnement électromagnétique. Le processus d'émission est lié à l'agitation moléculaire interne. Une augmentation de température accroît l'agitation atomique au sein de la matière et favorise l'accélération de particules porteuses de charges électriques génératrices de rayonnement. L'énergie libérée sous forme radiative W est directement liée à la longueur d'onde λ d'émission :

$$W = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$



FIGURE 2.2 – Schéma des gammes spectrales visible et infrarouge selon la longueur d'onde.

avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

Un **spectre** est la répartition de la quantité d'énergie émise en fonction de la longueur d'onde. Si la matière permet toutes les transitions possibles (agitation thermique moléculaire), la distribution en longueurs d'onde sera alors uniforme, le rayonnement est dit à spectre continu (c'est le cas du corps noir, voir ci-dessous). Au contraire, certains milieux autorisent seulement quelques transitions bien définies, l'émission se fait alors sous forme de longueurs d'onde discrètes et on parle de spectres de raies. Le phénomène d'absorption du rayonnement par la matière résulte du processus inverse, l'absorption étant plus ou moins sélective en longueurs d'onde suivant le milieu de réception.

Définitions associées au transfert thermique radiatif

Infrarouge L'existence de ce rayonnement imperceptible par l'œil humain a été découvert grâce à l'effet calorifique manifesté par son énergie. Le rayonnement infrarouge obéit aux mêmes lois que la lumière visible. Il doit son nom à sa position par rapport au spectre visible vis-à-vis des longueurs d'ondes. Les longueurs s'échelonnent approximativement entre 800 nm et 1 mm ; usuellement le spectre infrarouge est divisé en trois régions (cf. Figure 2.2). Dans ce manuscrit nous nous intéresserons le plus souvent aux longueurs d'onde entre 1 et 3,5 μm ; par commodité cet intervalle sera parfois désigné seulement par le terme de proche infrarouge.

Flux Le flux est la valeur instantanée d'un débit de rayonnement, qu'il soit émis, transporté ou reçu. C'est une quantité d'énergie par unité de temps, exprimée en W.m^{-2} . Le flux prend en compte toutes les directions d'émissions et tous les points sources ; si toutes les longueurs d'onde sont envisagées on parle de flux total. Un flux émis se conserve lors de la propagation dans les milieux homogènes non absorbants.

Émittance Il s'agit de la quantité d'énergie rayonnée par unité de temps et de surface. C'est donc le flux rapporté à une portion de surface du corps, en faisant tendre cette portion vers un de ses points. L'émittance, notée M et exprimée en W.m^{-2} , est une valeur locale : elle est définie en chaque point d'une surface. C'est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de l'état de la surface émettrice : température, rugosité, etc.

Luminance Alors que l'émittance considère toutes les directions de l'hémisphère, la luminance prend en compte la direction pour étudier la répartition d'énergie émise par une surface. La luminance en un point P de la surface et dans une direction PX est le flux émis en ce point rapporté à l'unité de surface normale à PX et dans un angle solide unitaire, dirigé suivant PX . Elle est exprimée en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$.

Une surface dont la luminance est égale dans toutes les directions et a une valeur qui ne dépend que du cosinus de l'angle d'incidence est appelée **surface lambertienne**. La luminance d'une telle surface reste la même quelle que soit la direction où d'observation. L'émission d'un corps noir est lambertienne.

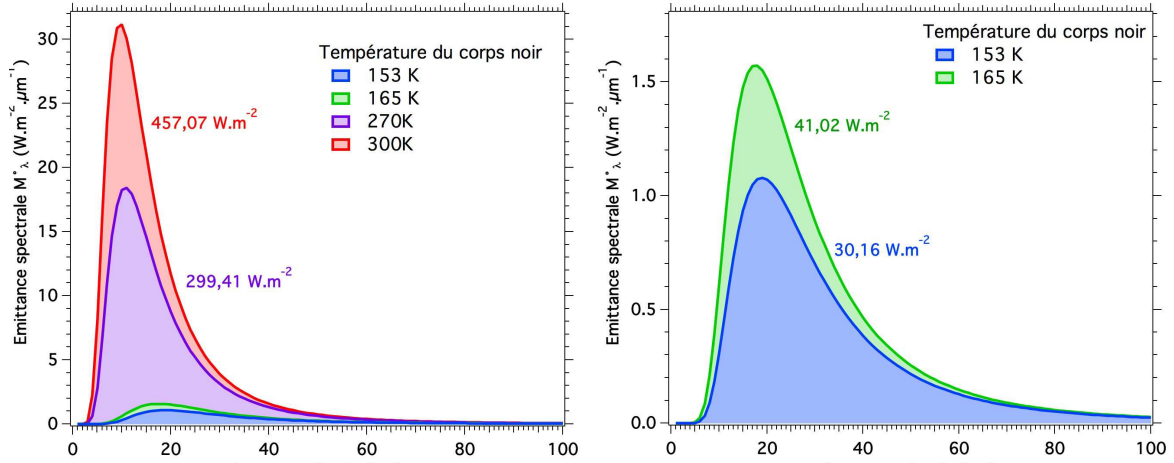


FIGURE 2.3 – Tracé de l'émittance totale spectrale du corps noir pour différentes températures. J'ai obtenue ces courbes à partir de La valeur de l'émittance totale associée à chaque température est obtenue par intégration de la courbe sur l'intervalle spectral représenté.

Cas idéal : le corps noir

Le problème de l'émission thermique des solides est référencé à la notion de corps noir, introduite par le physicien allemand Gustav Kirchhoff autour de 1860. Le corps noir est un objet capable d'absorber totalement tout rayonnement incident, quelle que soit sa longueur d'onde. C'est un concept idéal mais il est possible de fabriquer des corps noirs presque parfaits : par exemple une cavité à l'intérieur d'un solide, où le rayonnement entre par un orifice très petit devant la taille de la cavité et s'y trouve piégé. Un corps noir est aussi capable d'émettre des radiations à toutes les longueurs d'onde. Il cède à l'environnement son énergie, jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique.

Le spectre d'un corps noir est purement thermique, il ne dépend que de sa température. L'émission spectrale du corps noir est décrite par la **loi de Planck** : la luminance monochromatique (notée L_λ^o ou $L^o(\lambda)$) est obtenue par la relation (2.4).

$$L_\lambda^o = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{\exp\left[\frac{hc}{\lambda KT}\right] - 1} \quad (\text{en } W.m^{-3}.sr^{-1}) \quad (2.4)$$

avec $c=2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ la célérité de la lumière, $h=6,626.10^{-34} \text{ J.s}$ (ou $W.s^2$) la constante de Planck et $K=1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann. La température T doit être utilisée en kelvins dans cette expression.

La Figure 2.3 montre le tracé de spectres du corps noir, aussi appelés isothermes de Planck, que j'ai calculé à partir de l'équation ci-dessus pour quelques valeurs de température entre 153 et 300 K, soit entre -120 et $+27^\circ \text{C}$ (pour un corps noir, donc lambertien, $M_\lambda^o = \pi.L_\lambda^o$). En intégrant la loi de Planck sur tout le spectre on obtient l'émittance totale du corps noir pour une température T :

$$M^o = \sigma T^4 \quad (2.5)$$

($\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann). Physiquement, l'émittance totale représente l'aire située sous la courbe d'émittance totale spectrale, ce sont les valeurs que j'ai indiquées à côté de chaque tracé de la Figure 2.3. Le terme *total* indique qu'il ne s'agit pas d'une valeur pour une direction donnée mais obtenue par intégration angulaire sur un hémisphère ($2\pi \text{ sr}$).

Pour les courtes longueurs d'ondes, quand $\lambda T \ll \frac{hc}{K}$, ce qui sera le cas dans les expériences de ce manuscrit, il est possible d'approximer le dénominateur dans l'expression de la loi de Planck (2.4) par $\exp(\frac{hc}{\lambda KT})$. C'est la **relation de Wien**, valable pour $\lambda T < 5000 \mu\text{m.K}$. Elle ne doit pas être confondue avec la **loi de Wien**, qui décrit le déplacement du maximum de la distribution spectrale (équation (2.6) dans laquelle T est en kelvins et λ_{max} en microns) :

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T} \quad (2.6)$$

Plus un corps est chaud, plus son maximum d'émission, et par conséquent la majeure partie de son rayonnement, se déplacent vers les courtes longueurs d'ondes (ce déplacement est très légèrement visible sur la Figure 2.3).

Matériaux réels :

Réflexion, absorption, transmission Les objets quelconques ne sont généralement pas des corps noirs. Les lois précédentes peuvent leur être appliquées sous réserve de quelques corrections. Les corps non noirs réfléchissent une partie r et n'absorbent qu'une fraction a du rayonnement incident. Quand l'objet n'est pas opaque (cas des *matériaux semi-transparents*) une partie du rayonnement incident le traverse complètement, on introduit alors une fraction de transmission t . Ces trois facteurs sont sélectifs : ils dépendent de la longueur d'onde. A l'équilibre thermodynamique, d'après le principe de conservation de l'énergie, ces trois coefficients sont liés par la relation suivante : $a(\lambda) + r(\lambda) + t(\lambda) = 1$.

Émissivité L'énergie incidente absorbée est réémise par le corps. Les matériaux réels qui ne sont pas des corps noirs vont émettre des flux moindres que s'ils en étaient : cette différence est quantifiée par l'émissivité. C'est un paramètre important pour la thermométrie radiative. Elle dépend généralement de la longueur d'onde ; on parle d'émissivité spectrale ϵ_λ . Elle est définie comme le rapport entre la quantité de radiation émise par l'objet et celle d'un corps noir à la même température et aux mêmes conditions spectrales et directionnelles. Ainsi, à partir de la Loi de Planck, l'émittance spectrale d'un corps quelconque s'exprime à partir de celle du corps noir à la même température par :

$$M(\lambda) = \epsilon(\lambda) M^o(\lambda) \quad (2.7)$$

puis, d'après l'équation (2.5) :

$$M = \epsilon \sigma T^4 \quad (2.8)$$

avec l'émissivité intégrée : $\epsilon = \int_\lambda \epsilon_\lambda d\lambda$.

Introduisons maintenant le paramètre de **température de brillance** T_b , ou *température apparente*, d'une surface : cela correspond à la température d'un corps noir délivrant la même luminance que la surface étudiée. Elle est liée par l'émissivité à la température cinétique, physique, T_c :

$$L(\lambda, T_b) = \epsilon(\lambda) L(\lambda, T_c) \quad (2.9)$$

D'après la loi de rayonnement de Kirchhoff, qui relie l'absorption et l'émission d'un radiateur réel en équilibre thermique, l'émissivité directionnelle $\epsilon(\lambda)$ d'un objet de surface plane est donné par :

$$\epsilon(\lambda) = \frac{[1 - r(\lambda)][1 - t(\lambda)]}{1 - r(\lambda)t(\lambda)} \quad (2.10)$$

où λ est une longueur d'onde, et $r(\lambda)$ et $t(\lambda)$ sont les coefficients liés respectivement à la réflexion et la transmission par le matériau dans la direction incidente égale à la direction d'émission. Si le milieu est opaque ou très épais alors $t=0$ et $\epsilon(\lambda) = 1 - r(\lambda)$.

L'émissivité dépend de la direction d'observation de la surface source, de sa température. Elle dépend fortement de l'état de surface du matériau. Souvent dans les tables d'émissivités de matériaux les valeurs présentées sont celles pour une incidence normale, dans une bande spectrale comprenant toutes les longueurs d'onde (ce sont des émissivités totales). Toutefois de nombreux matériaux n'ont pas du tout une émissivité isotrope, c'est le cas des surfaces métalliques généralement. La Figure 2.4 présente les formes schématisées de ces émissivités selon la direction pour trois types de surfaces émettrices. Alors que l'émissivité directionnelle de la glace de CO_2 ou H_2O , corps non conducteur, doit être relativement homogène avec des valeurs plus faibles aux angles rasants (similaire à celle de la courbe b de la Figure 2.4), le comportement d'une surface métallique est extrêmement différent. En effet l'émissivité de celle-ci est relativement faible aux angles proches de la direction normale et présente des valeurs très fortes aux angles rasants ; les différences de valeurs y sont particulièrement abruptes.

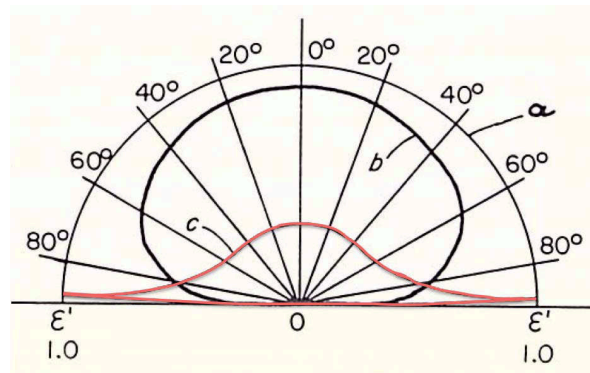


FIGURE 2.4 – Représentation polaire de l'émissivité totale directionnelle en fonction de la direction pour différentes surfaces. $a.$: surface diffuse et isotrope, $b.$: surface non conductrice, $c.$ (en rouge) : surface métallique. D'après DeVriendt (1984).

2.3.2 Conduction

Ce mode de transmission d'énergie interne s'effectue via un contact physique entre deux milieux ou entre deux régions d'un corps à température hétérogène, sans déplacement appréciable des molécules. Il convient ici de distinguer le régime permanent du régime variable. En *régime permanent*, appelé aussi stationnaire, la température en chaque point du système est indépendante du temps, elle ne dépend que des coordonnées spatiales du point. En *régime variable*, ou transitoire, elle est fonction du temps en plus des coordonnées.

Pour le montage expérimental qui nous intéresse par la suite, les transferts conductifs d'énergie concernent les matériaux du montage et la phase solide d'échantillon. Avec la phase gazeuse, aux pressions utilisées qui limitent les chocs entre molécules, la conduction est négligeable devant le rayonnement.

Conductivité thermique

La loi fondamentale de la conduction a été formulée au début du 19^{ème} siècle, elle est connue sous le nom de **loi de Fourier**. Elle exprime que la densité de flux de chaleur (c'est

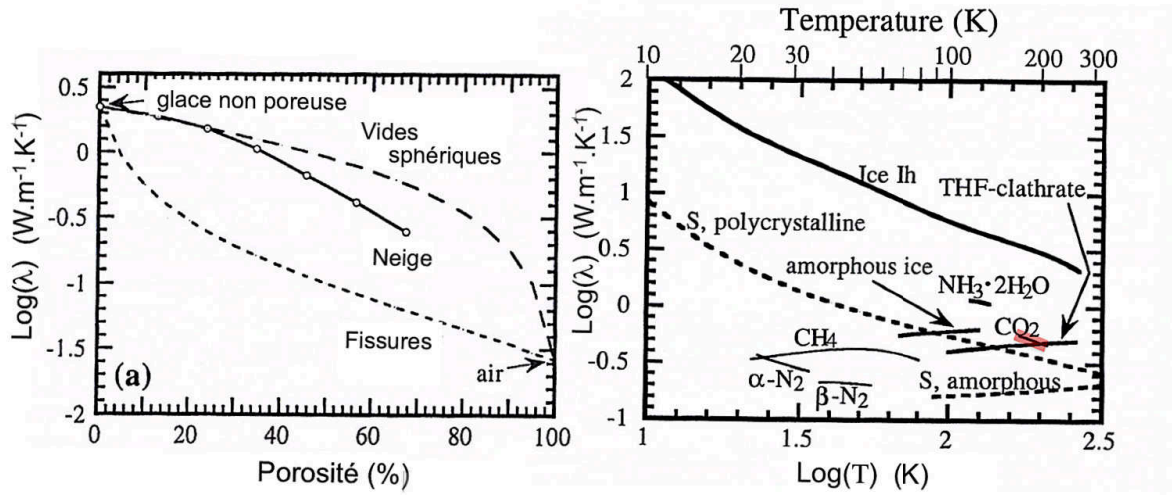


FIGURE 2.5 – Conductivité thermique de glaces poreuses selon la valeur de porosité et selon la température). Le graphique de droite présente différentes glaces d'intérêt en planétologie, *Ice Ih* désigne la glace H₂O dans sa forme terrestre naturelle de structure hexagonale. D'après Ross et Kargel (1998) dans Schmitt *et al.* (1998), s'y référer pour les détails et sources.

à dire la quantité par unité de temps et de surface) échangée est proportionnelle au gradient de température. Les variations de volume dues aux dilatations des corps selon la température sont négligées. Considérons un cas de transfert à une dimension selon une distance dx entre deux points aux températures T_1 et T_2 (à l'équilibre thermique).

La densité de flux de chaleur q qui est échangée par unité de temps et de surface est donnée par :

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.11)$$

où dT est la différence absolue de température entre T_1 et T_2 ; le signe négatif traduisant que l'échange s'effectue dans le sens des températures décroissantes, la direction du flux étant perpendiculaire aux surfaces isothermes. k est la **conductivité thermique** du matériau, en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; q est en W.m^{-2} . Généralisée à trois dimensions pour les milieux isotropes, c'est-à-dire quand la valeur de k ne dépend pas de la direction, l'expression mathématique de la loi de Fourier est :

$$\vec{q} = -k \vec{\text{grad}}(T) \quad (2.12)$$

Lorsqu'un flux de chaleur, de densité q , traverse par conduction un matériau isotrope et homogène, l'**équation de conservation de l'énergie** s'écrit :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{q}) = 0 \quad (2.13)$$

soit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad (2.14)$$

où ρ est la masse volumique du matériau, c_p sa capacité calorifique massique à pression constante, Δ désigne l'opérateur Laplacien appliqué à la fonction température T , et le coefficient $\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$ est appelé **diffusivité thermique** (exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Variations de conductivité

En général la conductivité dépend de la température (l'évolution peut être très variable selon les matériaux). Pour la glace compacte, la conductivité k augmente (de même que la densité) quand la température baisse. La porosité des neiges et glaces a une forte influence, comme le montre la Figure 2.5. Celle-ci présente l'évolution de conductivité thermique (notée dans ce cas λ à la place de k) en fonction d'une part de la porosité de glaces et d'autre part de la température. La conductivité thermique du CO_2 solide est approximativement comprise entre 0,50 et 0,63 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des températures entre 160 et 200 K (soit $[-113; -73^\circ \text{C}]$). Ces valeurs sont nettement inférieures à la conductivité de la glace d'eau Ih, qui est la forme terrestre naturelle de structure hexagonale. Pour la neige d'eau, k est approximativement proportionnel à la densité.

Remarque : la porosité totale d'un milieu granulaire est définie par le quotient suivant :

$$n = \frac{\text{volume total des pores}}{\text{volume total du matériau}} \quad (2.15)$$

Pour de nombreux matériaux (solides, métalliques ou non, et liquides), il est souvent acceptable de supposer une conductivité constante avec la température, en particulier si la gamme de températures considérée est peu étendue.

2.4 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est l'élément prépondérant de l'atmosphère martienne, sa proportion peut atteindre 96%. Pendant la nuit polaire, jusqu'à 25% environ de l'atmosphère condense aux hautes latitudes. Le choix de se concentrer, dans cette thèse, sur l'élément CO_2 est motivé par sa proportion majoritaire dans les dépôts saisonniers. Cette section présente certaines de ses caractéristiques microphysiques.

2.4.1 Constantes caractéristiques du CO_2

Sont regroupées ici des valeurs caractéristiques du dioxyde de carbone, élément de masse molaire 44,01 g.mol^{-1} , pour ses phases solide et gazeuse. La phase liquide n'est pas abordée car improbable à la surface de Mars où les pressions sont trop faibles. Le diagramme de phase de cet élément est présenté en Figure 2.1, le point triple est à la température de $-56,6^\circ \text{C}$ pour une pression de 5,185 bar.

Pour la phase gaz :

| | |
|---|--|
| Masse volumique du gaz (1,013 bar au point de sublimation) | 2,814 kg.m^{-3} |
| Volume spécifique (1,013 bar à 21°C) | 0,547 $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ |
| Capacité calorifique molaire à volume constant* (1,013 bar, 25°C) | 28 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Conductivité thermique(1,013 bar, 0°C) | 14,65 $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |

Pour la phase solide :

| | |
|---|---|
| Masse volumique du solide | 1562 kg.m^{-3} . |
| Chaleur latente de sublimation** (6,5 mbar, -125°C) | 598 kJ.kg^{-1} |
| Capacité calorifique* (à -126°C) | 47,11 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Conductivité thermique (-115°C) | 0,5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |

* c_v : quantité de chaleur que doit recevoir un corps pour que sa température augmente d'une

unité (1 K). Pour la phase solide, $c_v \simeq c_p$ (capacité calorifique à pression constante)

**Voir calcul ci-dessous, en 2.4.3.

données Air Liquide accessibles sur encyclopedia.airliquide.com, et Giaque et Egan (1937).

D'après sa masse molaire, près de $22,72 \cdot 10^{-3}$ mol compose un gramme de CO₂ solide, ce qui correspond à 5,09 litres de gaz (aux conditions TPN, dans l'approximation d'un gaz parfait).

La phase solide peut se manifester sous plusieurs aspects comme les différentes expériences présentées aux chapitres ultérieurs le montreront (cf. Chapitres 5 et 6). La porosité, la texture, la diffusivité de la lumière peuvent notamment être très différentes. Dans le cas de glace très compacte et translucide nous parlerons de *slab* de CO₂. L'émissivité du CO₂ solide dépend de la taille de grain (Warren *et al.*, 1990). La Figure 2.6 présente les valeurs simulées dans l'infrarouge moyen et lointain par transfert radiatif (cf. la présentation de la modélisation spectrale en 4.2.4) de l'émissivité pour des tailles de grain de 1 μm à 1 mm. J'ai obtenu les courbes représentées en modélisant avec Spectrimag la réflectance d'une glace non compacte formée de grains de glace de taille définie (l'émissivité est ensuite obtenue en soustrayant le résultat à l'unité). Cette figure montre au premier ordre que l'émissivité est fonction croissante de la taille optique de grain.

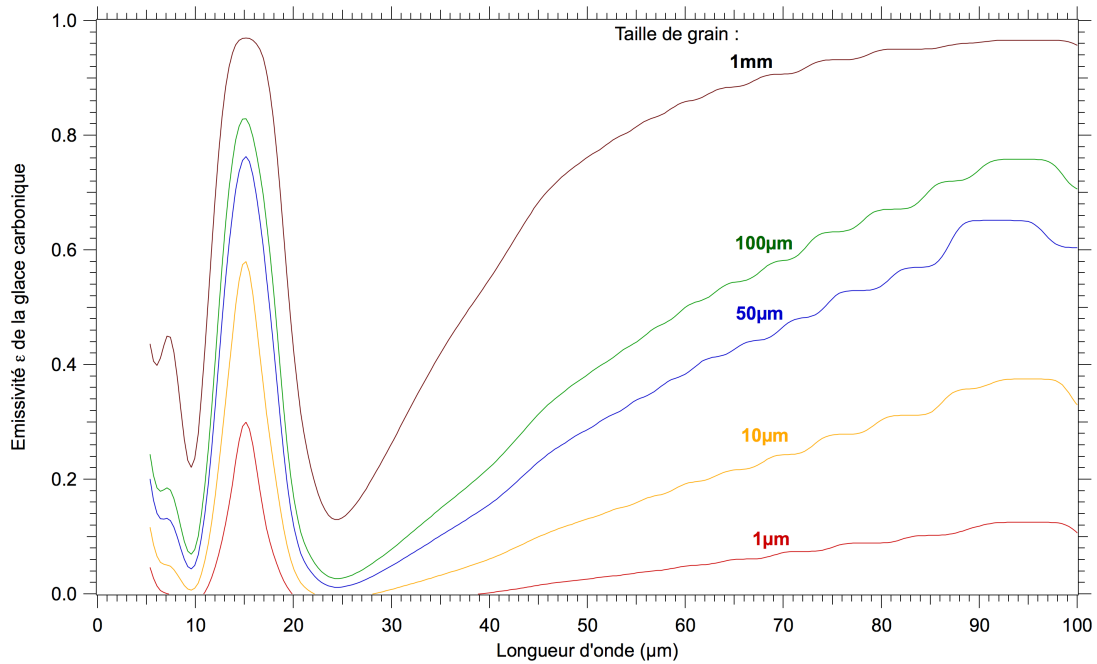


FIGURE 2.6 – Simulation de l'émissivité du CO₂ solide selon la taille de grain optique. Courbes obtenues à partir de la modélisation avec Spectrimag de la réflectance d'une glace non compacte mesurée dans la configuration ($\Theta_i=0^\circ$; $\Theta_{obs}=30^\circ$), dans l'hypothèse d'une diffusion isotrope. Les courbes associées aux grains les plus petits ne sont qu'indicatives, le modèle étant fait pour des longueurs d'ondes inférieures à la taille de grain.

2.4.2 Equation d'état du CO₂

Le diagramme de phase schématisé en Figure 2.1 met en évidence qu'aux pressions et températures de surface martiennes l'état liquide du CO₂ n'est pas envisageable. L'espace du diagramme est divisé en régions (associées aux phases) dont les frontières sont déterminées

par des *équations d'état*.

Ces fonctions qui déterminent la relation précise entre pression et température à l'équilibre, ne sont pas déterminées par des calculs théoriques mais par des modèles s'appuyant sur des mesures expérimentales. Le large travail de synthèse présenté par Fray et Schmitt (2009) permet d'approcher au mieux l'équation d'état du CO₂ à la transition solide-gaz. Les auteurs s'appuient sur de nombreuses mesures expérimentales acquises depuis près d'un siècle et s'intéressent à différentes extrapolations qui ont été proposées. Brown et Ziegler (1979) ont proposé une extrapolation thermodynamique pour les températures de -233,2 à -78,5 °C qui est en accord avec les mesures expérimentales avec une précision de $\pm 63\%$ reflétant la dispersion des données expérimentales à $T < -153$ °C. Pour T entre -153 et -78 °C, gamme de températures recouvrant les conditions des régions polaires martiennes, la précision de cette relation est $\pm 9\%$. La relation thermodynamique recommandée par Fray et Schmitt (2009) en dessous de -78,5 °C est celle proposée par Brown et Ziegler (1979). Au-dessus de cette température, c'est la relation empirique des auteurs qui montre de meilleurs résultats que les autres formules étudiées. En ne s'intéressant qu'aux basses températures, nous utiliserons donc, comme équation d'état du CO₂ la relation suivante, illustrée en Figure 2.7 :

$$\ln(P_{sub}) = A_o + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T^i} \quad (2.16)$$

avec les coefficients issus de Brown et Ziegler (1979), soit :

$$\begin{aligned} A_o &= 1,476 \cdot 10^1 & A_1 &= -2,571 \cdot 10^3 \text{ K} & A_2 &= -7,781 \cdot 10^4 \text{ K}^2 \\ A_3 &= 4,325 \cdot 10^6 \text{ K}^3 & A_4 &= -1,207 \cdot 10^8 \text{ K}^4 & A_5 &= 1,350 \cdot 10^9 \text{ K}^5 \end{aligned}$$

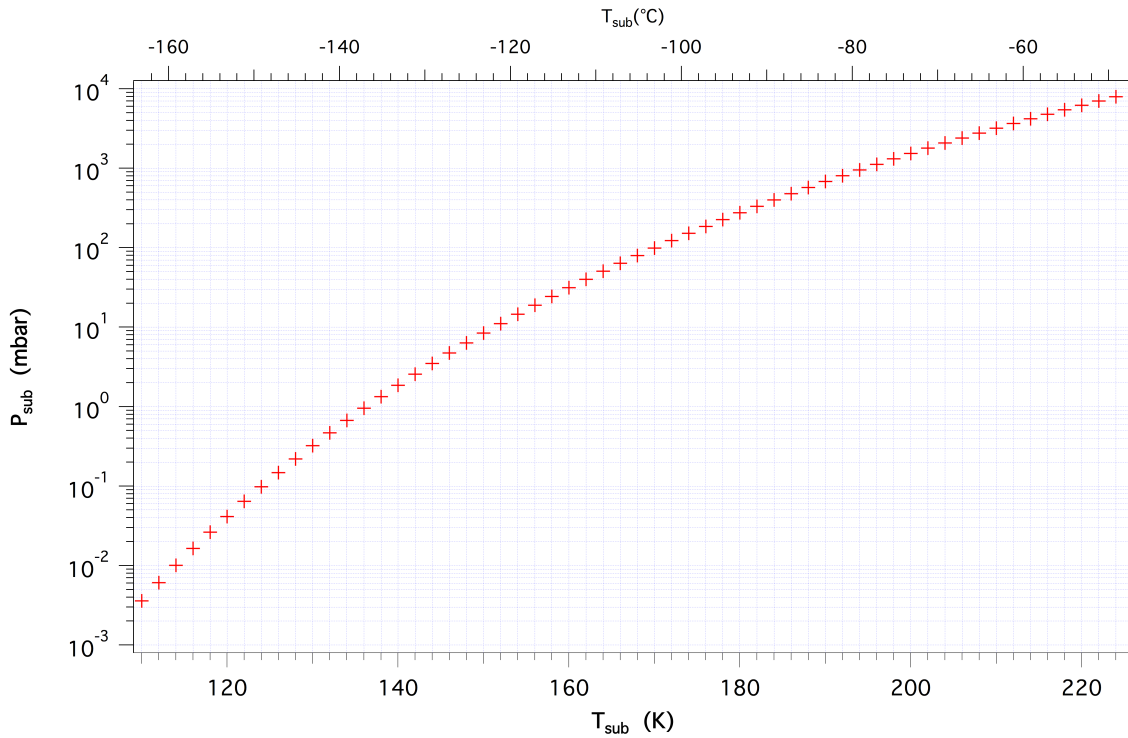


FIGURE 2.7 – Pression de vapeur saturante du CO₂ pour des températures de 110 à 225 K (-162 à -48 °C). Courbe d'équilibre tracée d'après l'équation d'état détaillée dans le texte.

2.4.3 Chaleur latente de changement d'état du CO₂

La chaleur latente correspond à la variation d'enthalpie entre l'état physique initial et l'état physique final. Cette grandeur est une fonction de la température. Pour le dioxyde de carbone on obtient aisément cette dépendance à partir de la relation de Clausius-Clapeyron (équation 2.17) et en dérivant par rapport à T l'équation d'état définie précédemment. On obtient l'expression (2.18).

$$L = \frac{RT^2}{P_{sat}(T)} \cdot \frac{dP_{sat}(T)}{dT} \quad (2.17)$$

$$L = R \sum_{i=1}^n (-i) \frac{A_i}{T^{i-1}} \quad (\text{en J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \quad (2.18)$$

les coefficients A_i étant ceux définis par Brown et Ziegler (1979) (cf. 2.4.2) et R la constante des gaz parfaits. Par exemple pour $T = -125^\circ\text{C}$, correspondant à une pression d'équilibre de 6,3 mbar, la quantité d'énergie absorbée par unité de masse est $L_{sub} = 26,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ soit $597,9 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Sur l'intervalle de températures qui nous intéresse l'évolution est linéaire et décroissante, mais son évolution est faible. La Figure 2.8 présente les valeurs associées. La chaleur latente peut ainsi être approximée par une valeur constante sur des intervalles de températures de plusieurs degrés voire dizaines de degrés.

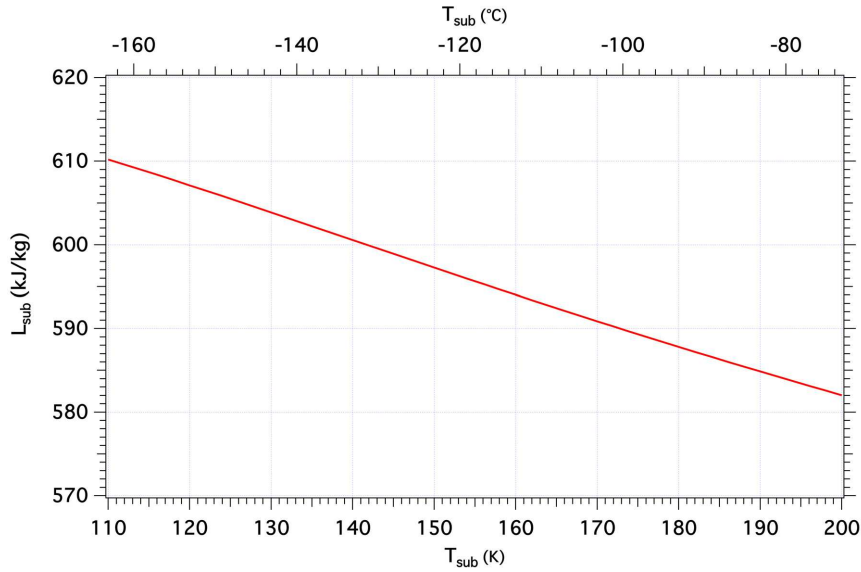


FIGURE 2.8 – Evolution de la chaleur latente de sublimation du CO₂ selon la température. Valeurs calculées à partir de l'équation 2.18 que j'ai obtenue en dérivant l'équation d'état du CO₂, pour des températures comprises entre 110 et 200 K (-163 et -73 °C).

2.4.4 Cristallisation

Sous sa forme solide, le CO₂ peut être sous forme de cristaux, c'est à dire la répétition régulière des molécules selon un agencement en trois dimensions précis. La forme adoptée par un cristal a pour but de minimiser son énergie ; les faces planes sont énergétiquement favorables.

Forme et taille du cristal

Parmi les sept systèmes cristallins existants, le cristal de CO_2 est rhomboédrique. Dans ce système, la maille élémentaire (plus petite unité de répétition par translation du cristal) a trois arêtes égales et trois angles différents de 90° . Elle présente un centre de symétrie, trois plans de symétrie et quatre axes de symétrie (Figure 2.9). Encore appelé système trigonal ; ce système comporte principalement des formes fermées comme, outre le rhomboèdre, le trapézoèdre trigonal, la pyramide trigonale. Près de 9% des minéraux connus cristallisent dans ce système dont la calcite, la dolomite ou le quartz.

Foster *et al.* (1998) présentent des résultats expérimentaux quant à la formation de cristaux de CO_2 à -120°C , par recondensation de carboglace commerciale sublimée. La forme de cristal alors obtenue est pseudo-octaédrique avec deux pyramides partageant une base commune, c'est-à-dire une bipyramide tétragonale-ditétragonale (appartient au groupe spatial cubique). Seuls de petits tétraèdres ont été observés dans leurs expériences, certains aussi petits qu'un micron. Cependant les auteurs envisagent différentes autres formes et tailles possibles dans leurs modèles de diffraction. Les plus importants paramètres lors de la croissance des cristaux sont la température et la saturation de l'air en vapeur d'eau (Foster *et al.*, 1998).

J'ai pu réaliser des expériences simples de condensation de CO_2 dans une cellule cryogénique spécialement développée par Olivier Brissaud pour des observations à l'aide d'un microscope optique qui ont confirmé ceci. Les tailles de cristaux ainsi obtenus étaient fortement dépendants de la température, du flux injecté ainsi que de la qualité du vide initial dans la cellule. Les photographies de la Figure 2.10 en donnent une illustration qualitative et mettent en évidence la structure cristalline rhomboédrique.

Joints de grains

La glace est très souvent polycristalline, c'est-à-dire qu'elle est constituée de l'association de plusieurs grains monocristallins. L'interface qui sépare deux cristaux s'appelle un joint de grain. Les deux cristaux voisins ont le même réseau cristallin, mais sont orientés différemment. En général un cristal a plusieurs voisins, comme on pourra le constater dans les glaces compactes obtenues aux Chapitres 5 et 6. Pour diminuer leur énergie de surface, les cristaux voisins vont spontanément avoir tendance à réduire cette surface commune. Au niveau des joints de grains les molécules à la surface d'un cristal forment moins de liaisons que dans son volume et sont donc plus sensibles à l'agitation thermique. Ainsi un polycristal soumis à une augmentation de température sera en premier lieu préférentiellement impacté au niveau de ces interfaces, entre les différents cristaux qui le constituent.

Impuretés

La présence d'impuretés (poussières par exemple) facilite la formation de cristaux de glace. L'apparition d'une phase dans une autre (nucléation homogène) est en effet rendue difficile par des effets de tension de surface. Tant que le rapport surface/volume de la nouvelle phase est petit, la croissance est énergétiquement défavorable. Si ce rapport est assez grand, alors la croissance est possible. Les impuretés permettent à la nouvelle phase d'atteindre cette taille critique. Les impuretés ont tendance à se concentrer au niveau des joints de grains.

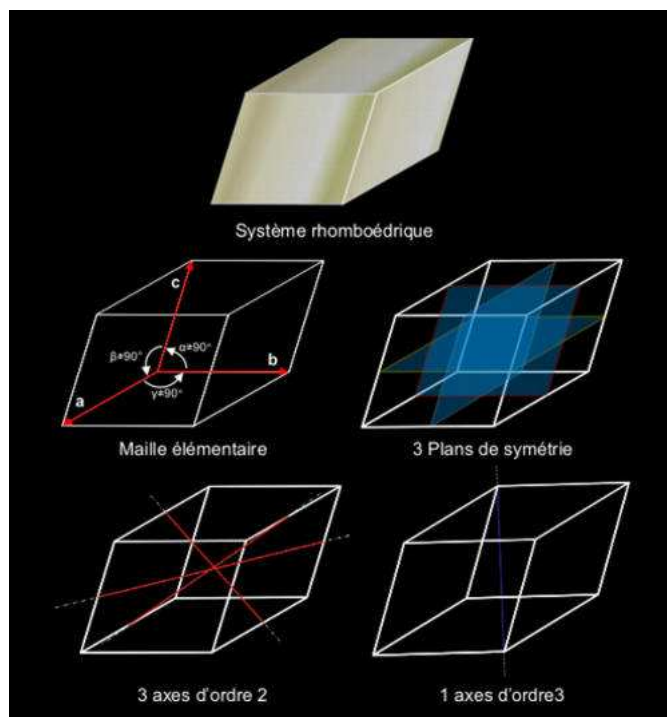


FIGURE 2.9 – Schéma d'une maille de système rhomboédrique. *Source : mineraux-du-monde.com.*

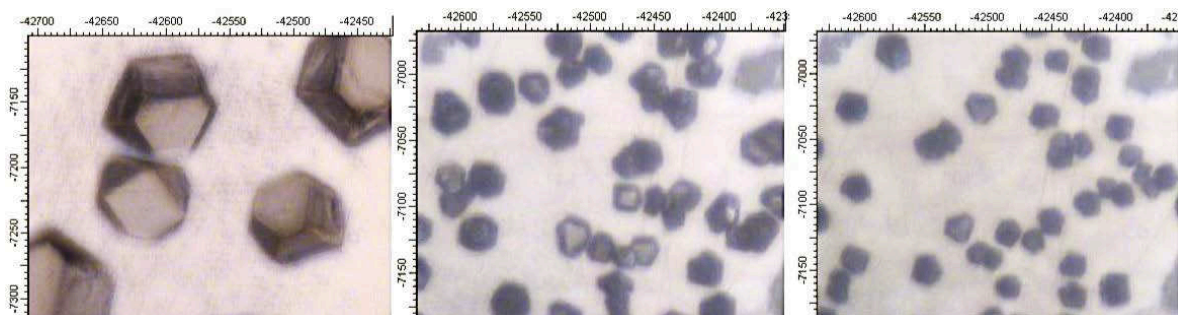


FIGURE 2.10 – Cristaux de CO_2 observés au microscope. J'ai formé les cristaux par injection de gaz carbonique dans une cellule fermée à température cryogénique (contrôlée par une résistance chauffante intercalée sur un circuit d'azote liquide). La cellule est au départ sous vide. Les trois photographies correspondent à des condensations avec des températures imposées et quantités de CO_2 injecté différentes (paramètres non précisément définis, la température est de plus en plus basse de gauche à droite, entre -90 et -130 °C.). L'échelle est identique pour les trois images : 1 graduation = $10\text{ }\mu\text{m}$, soit des grains de 20 à $100\text{ }\mu\text{m}$ environ.

2.5 Thermodynamique de l'objet d'étude

Cette section aborde des processus thermodynamiques associés au CO₂ solide dans une approche expérimentale et dans le cas martien en décrivant les flux énergétiques émis et reçus par la couche de condensats saisonniers.

2.5.1 Applications préliminaires en vue d'étude expérimentale

Dans cette partie les relations thermodynamiques présentées jusqu'ici sont appliquées au cas expérimental d'un échantillon de dioxyde de carbone. Le but est de présenter des ordres de grandeur associés aux processus thermodynamiques dans le cas d'une analyse en laboratoire d'analogue de condensats martiens.

- Pour augmenter de ΔT la température d'un bloc de glace, il faut apporter la quantité de chaleur Q suivante : $Q = m \cdot \Delta T \cdot c_p$. Considérons un bloc cylindrique de diamètre 8 cm sur 6 cm de hauteur ; le volume correspondant est $V = 3,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. La quantité de glace carbonique qui occuperait ce volume serait $m = 468,8 \text{ g}$ pour une glace très compacte ($1562 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), soit $n = 10,65 \text{ mol}$ de CO₂. Ainsi par exemple pour un bloc de glace compacte occupant tout le volume de la cellule, pour passer de -126 à -125 °C il faut apporter $Q = 502 \text{ J}$ à l'échantillon.

- D'après les valeurs d'enthalpie de sublimation fonction de la température, la quantité de chaleur nécessaire pour sublimer en totalité un tel bloc de glace qui serait à $T = 150 \text{ K}$ (-123 °C) est : $Q_{\text{sub}}(150\text{K}) = m \cdot L = 280 \text{ kJ}$.

Il faut noter que cette sublimation ne peut pas se faire dans le volume fermé de CarboNIR. En effet, si on considère une valeur de masse volumique de la phase gazeuse $\rho_{\text{gaz}} = 1,977 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (valeur pour les conditions standard $P = 1 \text{ atm}$, $T = 0 \text{ °C}$), l'échantillon aurait alors besoin d'un volume $V_{\text{gaz}} = 0,23 \text{ m}^3$, soit près de 770 fois le volume de solide initial.

2.5.2 Bilan énergétique local sur Mars

Un bilan énergétique fait la différence entre les apports (flux incidents) et les pertes calorifiques (flux émis) d'un système pendant un temps donné. Un bilan positif désigne une augmentation de l'énergie totale du système tandis qu'un bilan négatif traduit une perte globale de chaleur.

Identification des flux

Le cycle saisonnier de CO₂ consiste au premier ordre en l'échange de CO₂ entre l'atmosphère et les glaces saisonnières en surface, pour répondre aux variations d'insolation saisonnières. La couche de condensats reçoit et émet en permanences de l'énergie.

Dans le cas des dépôts martiens, les flux reçus en surface, indépendants du CO₂ sont les suivants :

★ Flux incidents F_{in} :

- solaire direct ou indirect (c'est-à-dire diffusé par l'atmosphère) ;
- rayonnements infrarouge émis ou réfléchi par le milieu extérieur, (principalement l'atmosphère, ses aérosols et nuages) ;
- flux de chaleur provenant du sous-sol.

En présence de condensats, leur émission infrarouge vient en partie les compenser :

★ **Flux émis F_{out} :**

- rayonnement thermique de la neige/glace ;
- pertes conductives.

Pendant la nuit polaire, le rayonnement thermique émis par la surface martienne n'est plus compensé par des apports énergétiques solaires : les températures atmosphériques et de surface diminuent, jusqu'à condenser le CO₂ atmosphérique (selon la pression atmosphérique locale). Le démarrage de cette condensation permet de stabiliser la chute de température grâce à la libération de chaleur latente associée.

La quantité de chaleur F_{CO_2} absorbée ou libérée, par sublimation ou condensation, est le paramètre qui s'adapte en permanence afin de garder un bilan énergétique total nul, et donc une température constante. En présence de glace carbonique à l'équilibre thermodynamique le bilan de la surface s'exprime par :

$$F_{CO_2} = F_{out} - F_{in} \quad (2.19)$$

La perte (ou le gain) d'énergie lié à la glace carbonique est directement liée à la sublimation (ou la condensation) par la relation suivante où L_{CO_2} désigne la chaleur latente et m_{CO_2} la masse de glace carbonique :

$$F_{CO_2} = L_{CO_2} \cdot \frac{dm_{CO_2}}{dt} \quad (2.20)$$

Quantification des flux énergétiques

Les rayonnements thermiques émis impliqués sont aisément calculables à l'aide de l'émission du corps noir à la même température (équation (2.5)) pondérée par l'émissivité du corps : $F_{therm} = \epsilon \sigma T^4$. Pour donner un ordre de grandeur avec des condensats à la température de -123 °C, en apparentant la glace au sol à un corps noir elle émet 29 W. Cette valeur est indicative, les propriétés radiatives des condensats étant contrôlées par divers paramètres comme la taille de grain et la contamination, et de manière générale l'émissivité du CO₂ variant beaucoup avec la longueur d'onde (Warren *et al.*, 1990).

Concernant les flux de chaleur provenant du sous-sol, ce sont les flux *aréothermique* et *restitué*, diffusés par conduction. Le premier a pour source les profondeurs de Mars, par décroissance d'éléments radioactifs contenus dans les couches internes de la planète (croûte et manteau). Elle est constante mais de faible intensité : de l'ordre de 15 à 45 mW.m⁻² (Schmidt *et al.*, 2007 et références incluses). Le second est l'énergie associée au phénomène d'onde thermique saisonnière : les températures élevées de l'été chauffent le sol sur plusieurs mètres et par inertie cette chaleur est redistribuée pendant quelques mois. Ainsi ce flux n'est pas constant, il diminue avec le temps à partir des premières condensations du CO₂. Des études récentes des couches internes suggèrent un flux de chaleur global moyen martien actuel compris entre 8 et 25 W.m⁻² (Lasue *et al.*, 2013, et références incluses).

Dans le bilan énergétique des condensats les variations météorologiques sont d'importance notable. En effet, la concentration en aérosols et la quantité de nuages est directement lié à la part de rayonnement solaire diffusée dans l'atmosphère, réfléchi ou écranté avant d'atteindre le sol. Aussi, la fraction de l'énergie thermique infrarouge rayonnée par la surface qui peut s'échapper est limitée par l'opacité de l'atmosphère. De même, la présence d'une couche de poussière, même fine, déposée sur les condensats modifiera énormément ces flux de surface (Paige and Wood, 1992). La base de données européenne Mars Climate Database[®], accessible au public sur internet, permet de connaître des valeurs précises des différents paramètres

atmosphériques appliqués au cas martien, avec des modélisations selon le temps et le lieu sur le globe (LMD/OU/IAA/ESA/CNES, <http://www-mars.lmd.jussieu.fr>).

2.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté différentes notions et relations de thermodynamique. Les phénomènes de changement de phase du CO₂ martien, pour former les dépôts saisonniers, est un point central de cette thèse. La température de ces condensats est contrôlée par la pression partielle de CO₂ à la surface. Une fois formés, ils peuvent subir des processus de métamorphisme, qui font évoluer la taille des grains, modifie leur forme et entraîne une densification. Sur Mars, la faible épaisseur de condensats doit être favorable à l'établissement de gradients de température dans le corps de la glace, permettant donc un métamorphisme de gradient.

Pour étudier les propriétés d'évolution de la température dans un solide et ses échanges énergétiques avec son environnement, deux types de transfert thermiques ont été présentés : le rayonnement et la conduction. Les définitions et propriétés énoncées peuvent aussi bien être appliquées aux condensats saisonniers à la surface de Mars qu'à des échantillons de glace de laboratoire ou encore aux composés des dispositifs expérimentaux permettant l'étude de tels échantillons. Elles présentent des paramètres qui permettent de comprendre les interactions d'un milieu avec des flux incidents. Ces interactions, telles la réflexion et la propagation de rayonnement à l'intérieur du milieu, dépendent des caractéristiques propres au solide (indices optiques, tailles de grains, diffusivité, etc.). Autant de paramètres qui sont nécessaires pour caractériser précisément une surface et ses échanges avec l'extérieur, et pouvoir établir le bilan énergétique associé.

Chapitre 3

Le dispositif CarboNIR

Ce chapitre présente le dispositif expérimental CarboNIR qui a été dessiné, conçu, assemblé et utilisé au cours de ces trois années de thèse. Dans une première section, ce chapitre détaille les objectifs associés, ses éléments et matériaux constitutifs ainsi que les instruments utilisés pour contrôler et mesurer les paramètres température et pression des échantillons. Dans une deuxième section sont exprimées différentes étapes du développement, mettant en évidence des problèmes techniques et les optimisations qui ont pu (ou non) les résoudre. Enfin, dans la dernière section les dispositifs d'assemblage utilisés lors des deux types d'expériences qui seront traitées aux chapitres suivants sont présentés.

3.1 Objectifs et composants du montage

3.1.1 Cahier des charges

Le système expérimental CarboNIR a été imaginé pour répondre à un manque de connaissances sur les propriétés microphysiques des condensats saisonniers martiens. Le but expérimental est de former et étudier, à l'équilibre et hors-équilibre, des échantillons glacés analogues à ceux des haute latitudes de Mars (cf. 1.2).

La priorité était de créer une cellule environnementale dans laquelle la température et la pression seraient précisément contrôlables et qui permettrait des mesures spectrales à l'aide d'un spectrogonio-radiomètre (cf. 4.3.1). Plus précisément, les objectifs et leurs conséquences techniques directes étaient :

Echantillon :

- CO₂ et/ou H₂O en système fermé (phases gaz et solide),
- possibilité d'insérer des particules minérales (type poussières ou graviers) en mélange sur/dans les glaces ou en guise de substrat,
- texture et microstructure observables,
- dimensions d'échantillon contraintes par les dimensions totales du dispositif expérimental, elles-mêmes contraintes par l'utilisation du spectrogonio-radiomètre (voir les deux premières clauses suivantes)

Acquisition spectrale en réflectance :

- le volume d'échantillon analysé doit correspondre à une épaisseur optique suffisante pour que les mesures montrent fidèlement sa signature spectrale (idéalement l'échantillon devrait apparaître optiquement épais au rayonnement),
- dimensions du dispositif compatibles pour un positionnement sous le spectrogoniomètre (cf. Chapitre 4), à hauteur permettant des mesures spectrales optimales,
- le système doit présenter une ouverture par le haut favorable, par sa géométrie et les matériaux du couvercle, à la transmission de rayonnement dans le visible et le proche infrarouge (300 à 5000 nm).

Température :

- entre 120 et 250 K environ, pour couvrir toute la gamme de températures des régions polaires martiennes (des températures les plus basses au cours de la nuit polaire jusqu'aux conditions des calottes polaires en été en présence d'eau et de poussières),
- stable à mieux qu'un degré près, car la pression de CO₂ varie vite avec la température pour l'intervalle de températures qui nous intéresse (cf. courbe de changement de phase du CO₂ en 2.4.2),
- la plus homogène possible dans le volume recevant l'échantillon, pour éviter des gradients de températures non contrôlés et non désirés à l'intérieur de ce dernier,
- mesure de température au plus près de l'échantillon.

Pression :

- cellule étanche,
- possibilité d'injecter/pomper du gaz,
- et de connaître et contrôler les volumes injectés/pompés,
- utilisation de pressions depuis vide primaire ($\sim 10^{-3}$ mbar) jusqu'à une centaine de millibars,
- mesure et suivi à mieux que 0,1 mbar près.

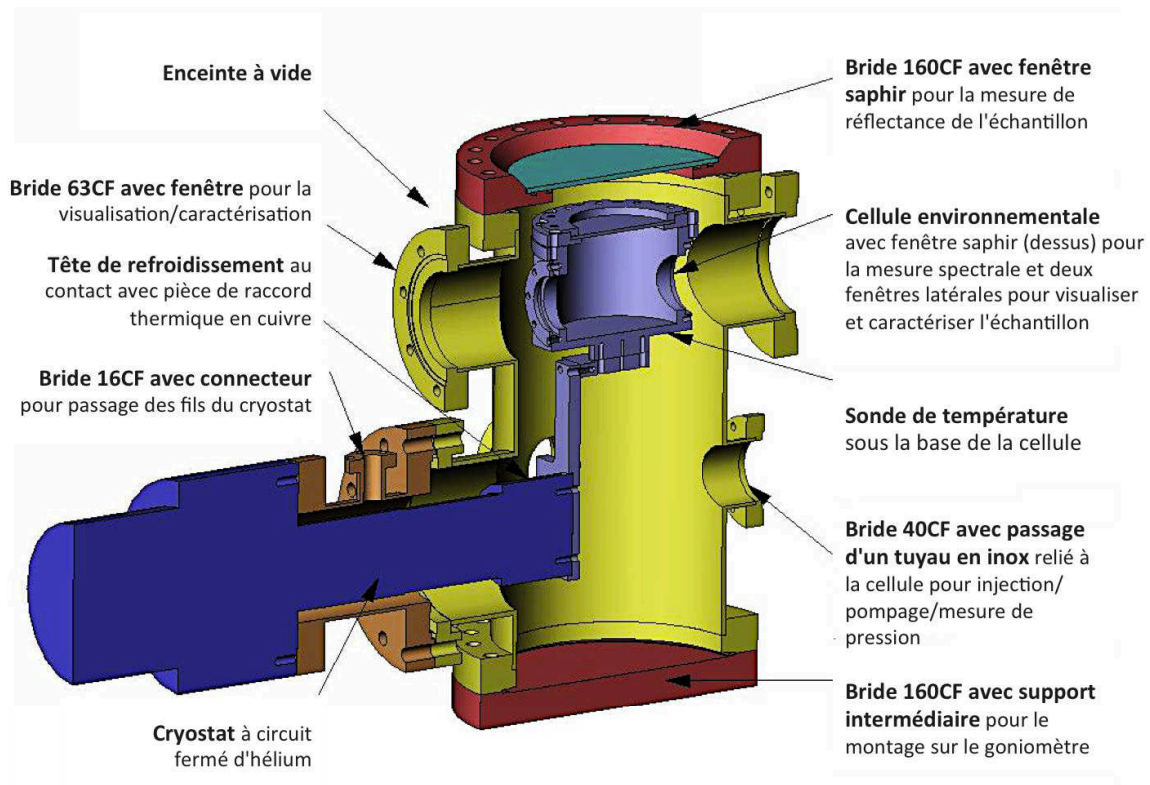


FIGURE 3.1 – Schéma des éléments de CarboNIR. Vue en coupe, illustration par Olivier Brissaud. Remarque : Le terme *CarboNIR* fait référence aux glaces *carboniques* dans le proche infrarouge (*Near Infra-Red* en anglais).

En réponse au cahier des charges, la création de CarboNIR s'est articulée autour du projet d'une cellule environnementale contenant l'échantillon, liée sous sa base à un cryostat, et placée dans une enceinte à vide. Un schéma détaillé en donné en Figure 3.1.

Les conditions de température demandées ont montré le besoin d'utiliser un cryostat de puissance suffisante pour refroidir sur une large gamme thermique (120 à 250 K) un échantillon de plusieurs centaines de centimètres cubes. Elles ont aussi imposé d'utiliser un matériau à grande conductivité thermique pour la cellule environnementale et d'isoler l'échantillon des émissions thermiques ambiantes. Les considérations de pressions ont conduit à la mise en place d'un tuyau connecté à la cellule, raccordable à une bouteille de gaz et à une pompe, ainsi que l'utilisation de capteurs de pression. Aussi, afin de connaître le bilan de gaz dans le système lors d'apports par ce tuyau, un système de mesure molaire du gaz injecté dans la cellule doit être mis en place (il permet des mesures de volume et de pression).

Basses pressions et basses températures entraînent de facto de nombreuses contraintes techniques. Ainsi, il faut des matériaux résistants à des différences de pressions de plusieurs bars (en particulier des fenêtres qui doivent aussi transmettre le rayonnement visible et proche-infrarouge et bonnes conductrices de surcroît), des joints qui résistent au froid et ne dégazent pas ou peu, il faut contrôler la localisation des points froids, etc. Aux impératifs du cahier des charges se sont ajoutés successivement des options supplémentaires qui sont présentées au cours de la description des différents éléments ci-dessous. Cette présentation détaillée des composants du système créé est suivie d'une description des améliorations empiriques principales apportées au fur à mesure de tests techniques et expériences (cf. 3.2).

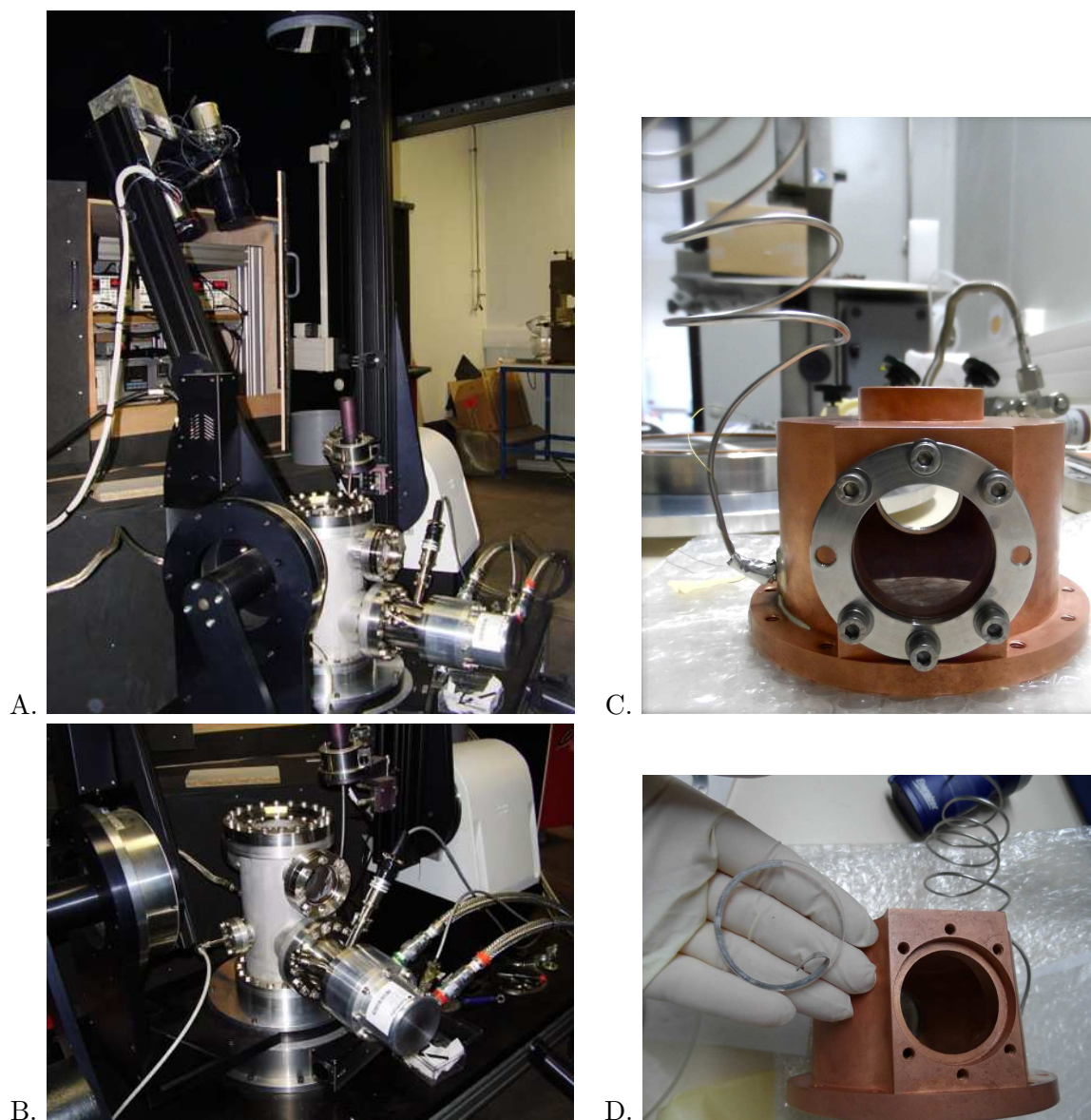


FIGURE 3.2 – Photographies du dispositif expérimental. A. : le spectrogonio-radiomètre avec l'enceinte à vide à sa position d'acquisition spectrale ; B. : vue latérale de l'enceinte, la partie au premier plan appartient au cryostat, au-dessus se trouve la bride d'une fenêtre latérale, on aperçoit sur la gauche le tuyau qui relie la cellule au dispositif SERAC (non visible). C. : la cellule environnementale (sortie de l'enceinte et ici retournée) avec une bride latérale, le tuyau de la cellule est visible sur la gauche, on voit que sous la cellule l'aire connectée thermiquement au cryostat ne prend pas toute la surface de la base ; D. : la même cellule, et une de ses vitres latérales ; le joint est en indium.

3.1.2 Développement d'une cellule environnementale

Le choix des matériaux de la cellule implique de prendre en compte les transferts thermiques par conduction d'une part, et la transmission de rayonnement dans la gamme Visible-IR proche d'autre part pour les acquisitions spectrales d'échantillon. Le corps de la cellule doit être fait d'un matériau à forte conductivité thermique, ce sera du cuivre (près de $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20°C). L'utilisation du spectrogonio-radiomètre (présenté au chapitre suivant) impose qu'une vitre transparente dans le visible et le proche IR soit positionnée sur le dessus de la cellule. Deux autres vitres transparentes viennent entre couper les parois latérales en cuivre (Figure 3.2.C et D). Parmi les matériaux envisagés pour les fenêtres il y avait diverses possibilités, notamment le diamant aurait été particulièrement adapté mais le compromis "caractéristiques techniques - coût" nous a orienté vers des fenêtres plus modestes. Parmi les possibilités on peut citer la fluorite CaF_2 qui présente un large intervalle de transmission, de 170 à 7800 nm, mais susceptible aux chocs thermiques. Aussi, le BK7, un bromosilicate avec l'intervalle de transmission [330-2100 nm], ou le verre de quartz qui est un matériau très pur à faible coefficient d'expansion thermique avec transmission sur [185-2500 nm]. Désirant des mesures spectrales à des longueurs d'onde plus grandes, le saphir a finalement été choisi.

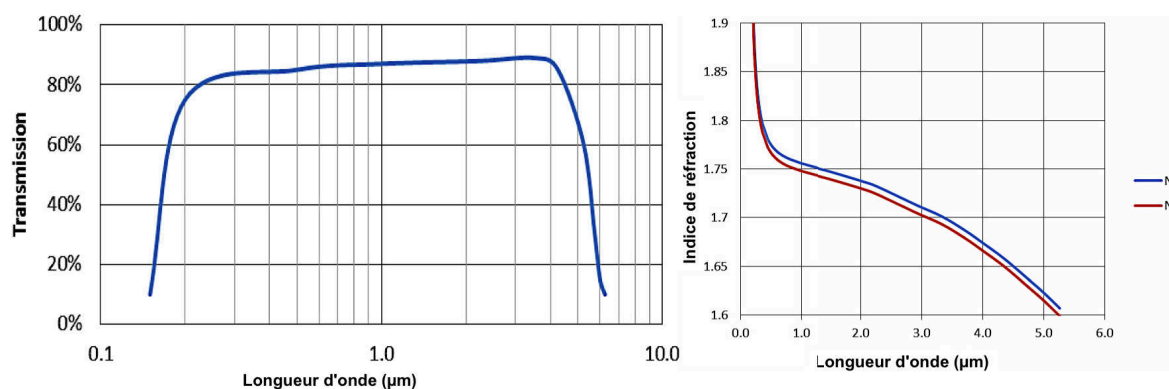


FIGURE 3.3 – Spectre de transmission et indices de réfraction du saphir. n_o et n_e sont les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire respectivement. Source baseoptics.com.

Le saphir est un cristal simple d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). C'est l'un des matériaux les plus durs. Il a une bonne transmission dans le visible et le proche infrarouge avec un intervalle de transparence entre 180 et 5000 nm (cf. Figure 3.3). Il présente une biréfringence quasiment nulle : son indice de réfraction ne dépend que faiblement de la polarisation et de la direction de propagation de la lumière (l'indice de réfraction des matériaux biréfringents a deux composantes n_o et n_e , pour indices *ordinaire* et *extraordinaire* respectivement, leur différence quantifie la biréfringence ; ces valeurs pour le saphir sont présentées en Figure 3.3). Une haute conductivité thermique de $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une stabilité thermique satisfaisante (coefficient d'expansion thermique entre $5,0$ et $6,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sont d'autres de ses atouts.

Au final, une vitre en saphir de diamètre 80 mm (soit une ouverture de 65 mm avec le maintien de la bride) et d'épaisseur 3 mm fait office de couvercle pour la cellule. Une autre vitre, de 140 mm de diamètre, ferme le dessus de l'enceinte au-dessus de la première. Des spectres acquis à température ambiante puis avec le cryostat en fonctionnement (non présentés ici) ont montré que la température des vitres en saphir n'a pas d'influence sensible sur la réflectance, et cela pour différents angles de phase.

Une première version prévoyait uniquement une ouverture de la cellule et de l'enceinte sur le dessus, pour les mesures spectrales. La conception s'est ensuite tournée vers l'option de rajouter des vitres latérales avec l'idée d'étudier la transmission de la lumière à travers la glace à l'aide d'un laser. L'ajout de ces fenêtres comportait des contraintes, notamment l'hétérogénéité de la température dans la paroi en cuivre et l'entrée de chaleur dans la cellule. Toutefois cette option s'est avérée être une riche idée, non seulement pour étudier le passage transversal de lumière dans les gros échantillons de glace mais aussi pour étudier les réflexions à différents angles de phase, suivre et quantifier la croissance verticale de glace (à la fois pour le slab par condensation directe et pour le slab par métamorphisme, cf. Chapitres 5 et 6), et obtenir des photographies précises des cristaux en surface de la glace. Les vitres latérales de l'enceinte à vide et de la cellule ne nécessitent pas la même gamme en transmission que le saphir : pour ces fenêtres le choix s'est porté sur du verre, moins cher et suffisant pour les observations visuelles.

Enfin, le placement de l'échantillon sous le spectrogonio-radiomètre (cf. 4.3.1) contraint fortement les dimensions du montage total et par conséquent celles de la cellule. Le diamètre intérieur de cette dernière est 80 mm pour une hauteur de 60 mm. Avec les enfoncements correspondants aux fenêtres latérales, de diamètre 34 mm et profondeur 6 mm, le volume intérieur de la cellule est 312,5 cm³. L'annexe B fait état de modélisation de l'influence des éléments qui viennent d'être cités en différents points à l'intérieur de la cellule, par calculs d'angles solides. Ces calculs m'ont permis d'estimer l'importance relative des flux thermiques émis par les fenêtres latérales ou le couvercle ou encore les parois, détectée par un point de la surface de l'échantillon, selon sa position. Les résultats présentés dans cette annexe mettent en évidence que, d'un point de vue géométrique (en ne considérant donc pas les différentes émissions des éléments) l'influence des vitres latérales est relativement faible près de l'axe central, et que la détection du couvercle est majoritaire dans la moitié supérieure de la cellule. En outre, il apparaît que la configuration de ces ouvertures laisse une grande influence relative aux apports calorifiques par la paroi en cuivre. L'échantillon sera alors en grande partie contrôlé par les flux thermiques en provenance de la paroi métallique.

3.1.3 Enceinte à vide

Le rôle de l'enceinte à vide est l'isolation thermique de la cellule et la protection du cryostat. Ses dimensions sont contraintes par l'espace disponible au pied du spectrogonio-radiomètre et la hauteur à laquelle se dernier effectue des mesures optimales (Figure 3.2.A). Elle consiste en une cavité métallique annulaire cylindrique d'une vingtaine de centimètres de diamètre, fixée sur un socle deux fois plus large pour la stabiliser. Sa paroi a plusieurs ouvertures circulaires terminées par des brides. L'étanchéité au niveau de celles-ci est assurée par des joints de cuivre. Il y a deux ouvertures disposées diamétralement, avec des fenêtres en verre de 80 mm de diamètre, pour une vue transversale dans la cellule qui a des fenêtres dans le même axe (Figure 3.2.B).

Une autre bride sert à relier l'enceinte au cryostat. Enfin, deux ouvertures plus petites servent au passage des tuyaux pour le pompage (le but de cette enceinte étant rappelons-le de créer le vide pour limiter la condensation sur le cryostat et pour isoler thermiquement la cellule) ou l'injection de gaz dans l'enceinte. Une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permettent un vide poussé de l'ordre de 10⁻⁵ mbar dans l'enceinte à température ambiante (à plus basses températures et selon le temps de pompage le vide est amélioré : jusqu'à 10⁻⁹ mbar au mieux pour les expériences réalisées, le plus souvent de l'ordre de 10⁻⁶ mbar). Les vitres de l'enceinte sont les mêmes que celles de la cellule : saphir sur le dessus (juste posé sur deux joints toriques concentriques sur l'anneau métallique servant de bride,

le vide dans l'enceinte empêche ensuite que la vitre se décolle et assure l'étanchéité) et verre pour les vitres latérales.

3.1.4 Contrôle des températures

Cryostat

Le cryostat utilisé est de la marque Sumitomo, il est composé d'un compresseur à hélium modèle HC-4E1 et d'une tête de refroidissement modèle CH-104. Le principe d'un tel appareil est que le compresseur augmente la pression de l'hélium, puis le gaz est refroidi dans des échangeurs thermiques liés à de l'eau en circuit ouvert, et acheminé jusqu'à la tête de refroidissement. Celle-ci refroidit le gaz à des températures cryogéniques par détente grâce à un système de valves et piston, puis l'hélium à faible pression retourne dans le compresseur (cycle fermé adiabatique de Stirling). La fiche technique du cryostat utilisé indique que la tête de refroidissement atteint 77 K, offrant ainsi l'avantage de fournir des températures bien inférieures à celles de la surface martienne.

Sa puissance théorique à 150 K est de 48 W. Des mesures ont été effectuées afin d'évaluer les échanges thermiques dans le cuivre après le cryostat. Pour cela, des valeurs de puissance sont successivement imposées (par variation de tension d'alimentation). La courbe théorique de puissance cryogénique en fonction de la température, fournie par le fabricant, est utilisée pour connaître la température de la tête du cryostat associée. Après un temps d'équilibration, la température à la base de la cellule est lue (voir plus loin la description du capteur associé) puis convertie en puissance via la courbe du fournisseur. La Figure 3.4 présente ces mesures, elles montrent un décalage relativement constant de 3,5 W environ. Cette quantité correspond aux pertes d'efficacité du cryostat dans le cuivre jusqu'à la cellule. Si cette différence pourrait provenir d'une puissance du cryostat inférieure à sa valeur théorique présentée par le fournisseur, elle est vraisemblablement majoritairement due au rayonnement incident depuis les parois de l'enceinte à vide sur le cuivre (pièce en cuivre entre la cellule et la tête de refroidissement, et cellule elle-même). Un vide imparfait dans l'enceinte peut également participer par convection/conduction à cette puissance reçue par le cuivre.

Malgré cette perte d'efficacité, inférieure à 10%, le cryostat permet l'obtention de températures suffisamment basses pour que dans mes expériences je n'aie pas de limitation avec ce paramètre. Une pièce de cuivre assure la liaison thermique entre la tête de refroidissement du cryostat et le fond de la cellule. La partie au contact de la cellule est une pièce rectangulaire de 4 cm sur 5 cm. Le cryostat doit être utilisé dans un environnement à basse pression pour réduire les pertes thermiques et limiter la condensation dans l'enceinte. Pour cela un vide poussé dynamique est appliqué dans l'enceinte qui indique une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar à température ambiante puis 10^{-6} mbar aux températures cryogéniques utilisées.

Chauffage et mesure de température

Le cryostat seul atteint une température beaucoup plus basse que celle des hivers martiens, et cette température délivrée n'est pas modifiable au sein du cryostat lui-même. Des capteurs et résistances chauffantes ont donc été insérés dans le montage afin d'atteindre différentes températures voulues.

Pour contrôler la température du fond de la cellule un thermomètre résistif Pt100 est inséré sous la cellule, au centre de la base (il sera noté par la suite CT1 pour "capteur thermique 1"). Il est placé dans un trou millimétrique percé dans la pièce en cuivre qui lie la cellule au cryostat, trou qui se poursuit dans la cellule elle-même. Une sonde identique (CT2) a été placée plus près du cryostat, dans la pièce de raccord thermique. Par la suite, un troisième

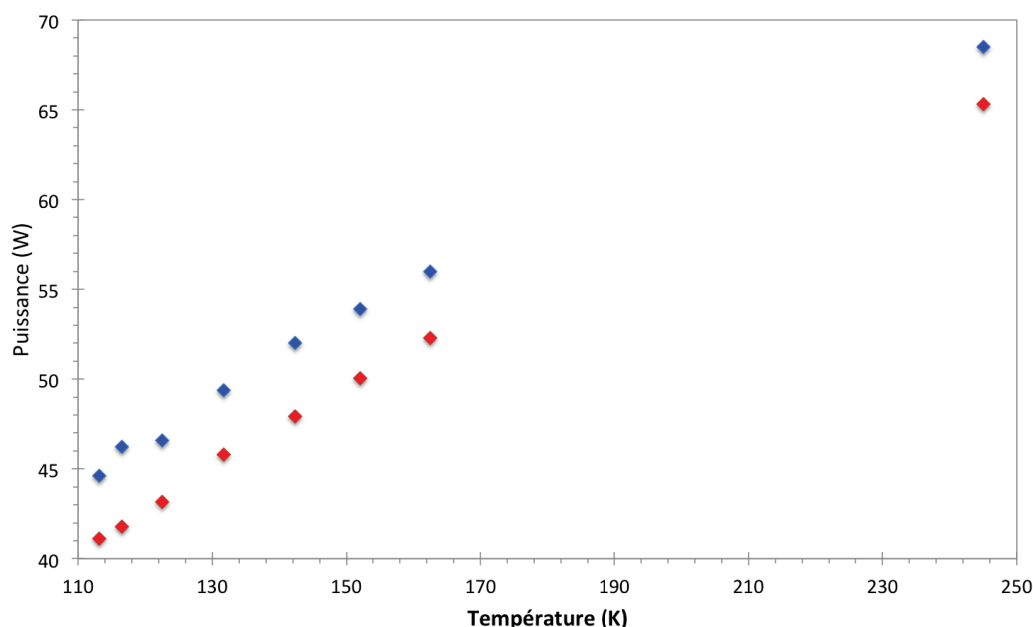


FIGURE 3.4 – Détermination des pertes thermiques du cryostat. Les valeurs de puissance de refroidissement de la cellule selon la température sont indiquées en rouge ; les marques bleues désignent les valeurs calculées de puissance du cryostat correspondant aux températures qui sont effectivement mesurées à l'équilibre à la base de la cellule. Pour la gamme de températures étudiée le décalage entre la puissance du cryostat et celle arrivant au niveau de la cellule est compris entre 3 et 4 W.

capteur Pt100 (CT3) a été placé également dans la base de la cellule, mais plus près du bord que CT1 (cf. Figure 3.5 et 3.6).

Ces sondes sont reliées à un boîtier d'affichage situé hors de la chambre froide pour voir la température en temps réel. Ce boîtier permet également de réguler la température à la base de la cellule, par l'intermédiaire d'une cartouche chauffante placée sur la pièce de raccord thermique. Cette résistance chauffante de $25\ \Omega$ (modèle LakeShore HTR-50) produit jusqu'à 50 W de chaleur lorsqu'elle est parcourue par un courant. Les caractéristiques techniques des capteurs de température indiquent une incertitude inférieure à $0,1\ ^\circ\text{C}$ aux températures étudiées. L'affichage de température au dixième près indiquait une valeur oscillant généralement dans un intervalle de $\pm 0,2\ ^\circ\text{C}$ environ. Ces oscillations sont en partie liées à la qualité du contact entre la sonde et le cuivre.

Remarque : avec le temps, la pâte siliconée utilisée pour fixer CT1 a perdu son adhérence, la graisse à vide autour du capteur n'a alors plus suffi pour un contact optimal entre le capteur et le cuivre. Le résultat de ce décollement a été que la valeur affichée variait en permanence et dans un intervalle plus important : $\pm 0,5\ ^\circ\text{C}$ (cette configuration a impacté une série expérimentale du chapitre suivant avant que le problème puisse être résolu, l'arrêt d'expérience en cours et démontage-remontage du dispositif étant particulièrement chronophage).

Les affichages de CT1 et CT3 à température ambiante, lorsque la cellule peut être considérée isotherme, ont indiqué un écart de $0,4\ ^\circ\text{C}$ entre les deux. Les capteurs n'ont pas été soumis à une calibration qui nous permettrait de connaître lequel des deux s'approche le plus de la valeur réelle de température ; le choix est fait arbitrairement de se référer à l'affichage de

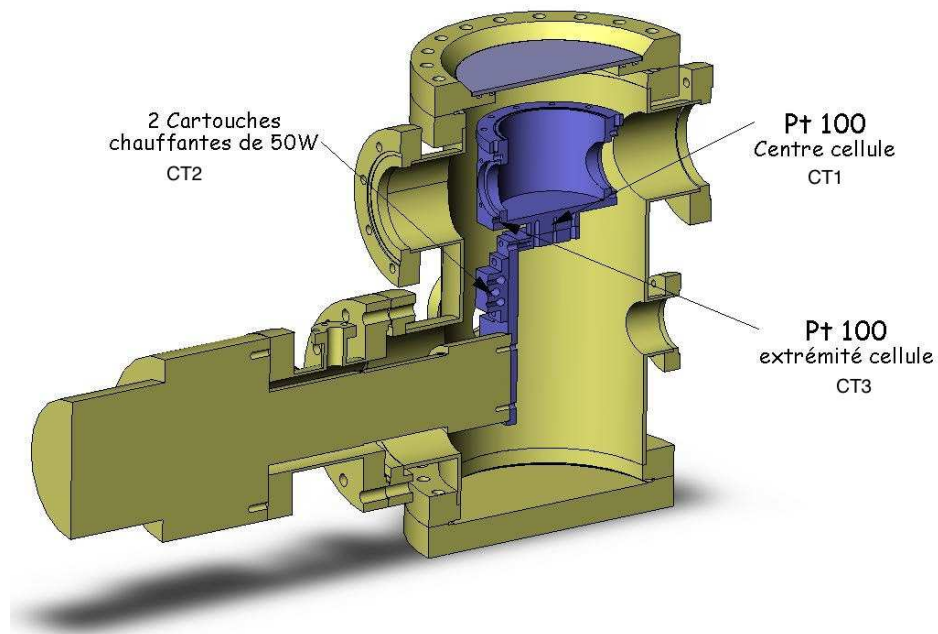


FIGURE 3.5 – Schéma indiquant l'emplacement des sondes thermiques dans CarboNIR.

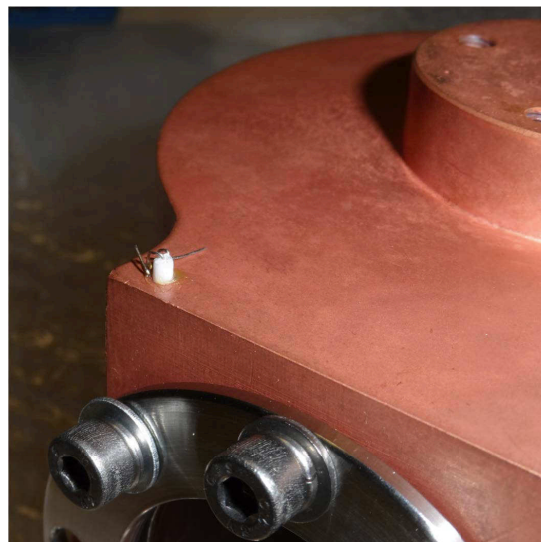


FIGURE 3.6 – Vue d'un capteur de température inséré sous la cellule environnementale. Le capteur (CT3 dans le texte) est inséré dans la base en cuivre, en bordure de la cellule.

température central, donc de soustraire $0,4^{\circ}\text{C}$ aux valeurs affichées de température du bord.

D'autre part, et en considérant ces incertitudes intrinsèques aux thermomètres utilisés, la différence entre les données de CT1 et CT3 a montré un gradient de température entre le centre de la cellule vide et son bord (proche d'une fenêtre latérale, cf. Figure 3.6) allant jusqu'à $0,5^{\circ}\text{C}$ pour une température imposée de -110°C avec la chambre froide en marche (la valeur pour le centre est systématiquement inférieure à celle mesurée vers le bord). Lorsque la

chambre froide n'est pas en fonctionnement cette différence doit être légèrement plus grande à cause des rayonnements thermiques ambiants plus élevés, dont la pénétration est facilitée au niveau des vitres du montage.

Vitesses de changement de température

La descente en température de la cellule sans échantillon, sous vide lors de la mise en route du cryostat se fait en moyenne à 2°C par minute environ (cette vitesse décroît ensuite progressivement). Lors de la mise en place d'un échantillon (bloc de CO_2 solide, cf. 3.1.9) le refroidissement est deux fois plus lent (la carboglace est initialement à une température supérieure aux températures expérimentales qui nous intéressent). L'augmentation de température à l'aide de la résistance chauffante est effectuée par paliers pour ménager la résistance. Quand la cellule est vide cette remontée en température s'effectue à une vitesse moindre que celle du refroidissement (environ deux fois moins, cf. Figure 3.7).

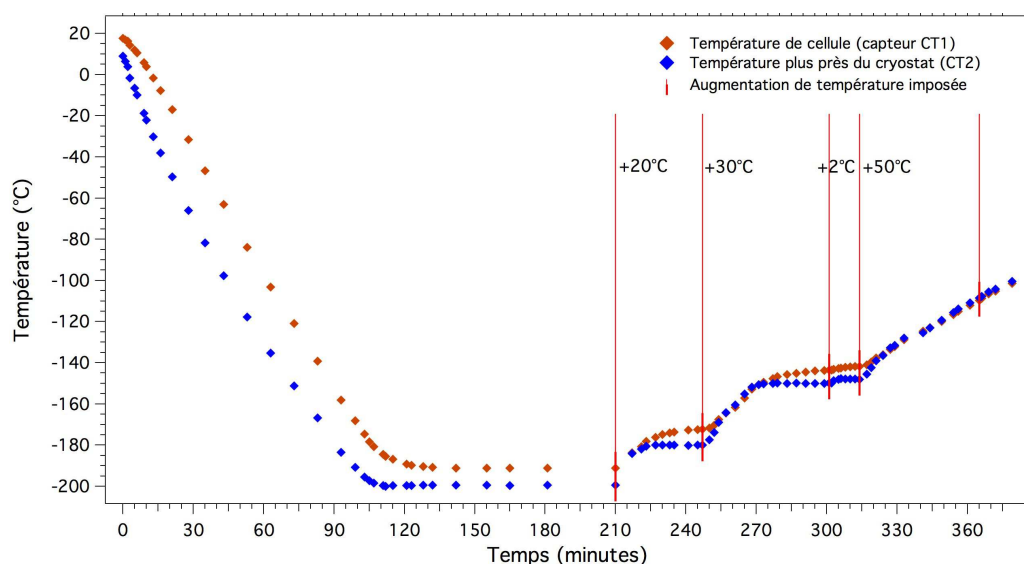


FIGURE 3.7 – Evolution temporelle de la température dans la cellule en réponse à un refroidissement ou chauffage imposé. Les courbes correspondent aux mesures de température sous le centre de la cellule (sonde CT1) et sur la pièce de raccord thermique en cuivre près du cryostat (sonde CT2), où la résistante chauffante correspondante se situe. L'origine des abscisses est le temps de la mise en marche du cryostat, la cellule est alors sous vide et à température ambiante ; la température initiale demandée est -200°C . Plusieurs augmentations de température sont par la suite imposées, repérés par les lignes verticales rouges, formant des paliers de température.

Casser le vide dans l'enceinte entraîne une augmentation forte de la température de la cellule. Ainsi lorsque le système est à température cryogénique ($< -150^{\circ}\text{C}$) et sous vide, l'ouverture de l'enceinte et la cellule (comme ce sera le cas pour la mise en place d'échantillon, cf. Chapitre 6) provoque un réchauffement de la cellule de l'ordre de $2,5^{\circ}\text{C}$ par minute.

3.1.5 SERAC

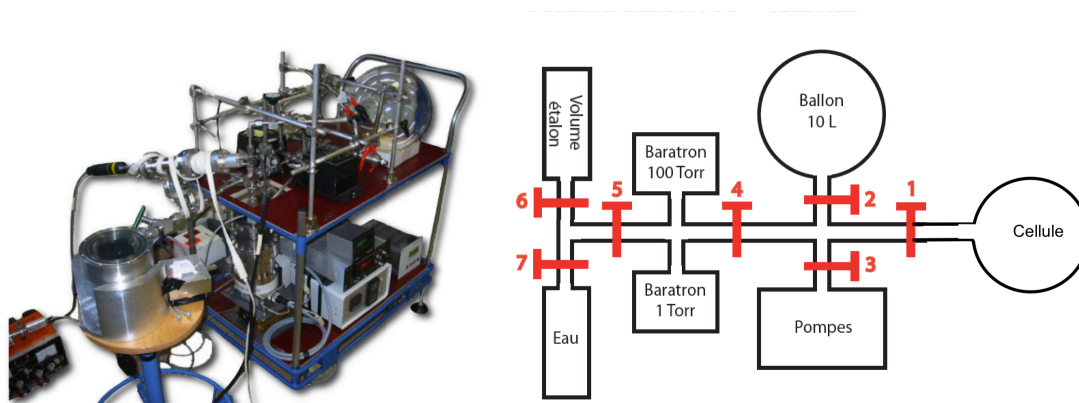


FIGURE 3.8 – Photographie et schéma des éléments du montage SERAC à sa conception (Pommerol, 2009). CarboNIR y est raccordé à la place de la cellule environnementale de ce montage initial.

Le tuyau d'entrée/sortie gaz de la cellule est connecté au montage SERAC (Figure 3.8). SERAC (acronyme pour "Spectroscopie en Réflexion sous Atmosphère Contrôlée") a été conçu au laboratoire il y a quelques années pour étudier l'hydratation d'analogues de roches martiennes sous atmosphère contrôlée (Pommerol, 2009). Il se compose d'une entrée raccordable à un récipient d'eau ou une bouteille de gaz, d'un ballon en verre de 10 litres, de pompes (primaire et turbo-moléculaire, indépendantes l'une de l'autre), de deux capteurs de pression Baratron et d'une cellule environnementale avec contrôle de température. Le volume important du ballon fait office de réservoir tampon. Plusieurs vannes intercalées permettent des remplissages ou des détentés dans différents volumes de SERAC. Dans le cadre de mes expériences, le contrôle de pression dans la cellule CarboNIR se faisait grâce au ballon, au capteur de pression et au pompage primaire de SERAC.

Les volumes des éléments de SERAC ont été déterminés à sa conception (cf. Pommerol, 2009 et Figure 3.8) : 48,2 mL pour le volume étalon, 8,7 ml pour la croix d'entrée, 11,4 ml pour la croix des capteurs Baratron, 47,1 ml pour la croix de sortie, 10,9 litres pour le ballon. J'ai déterminé de même ces volumes, avec SERAC raccordé à la nouvelle cellule environnementale par un flexible métallique souple. Par le calcul, en prenant pour référence la valeur du volume étalon, j'ai trouvé des valeurs similaires pour les volumes de SERAC. J'ai trouvé une valeur légèrement supérieure pour la croix de sortie avec 47,3 mL. Cette croix possède une partie flexible légèrement tordue, il se pourrait effectivement que son volume doivent être revu à la hausse. D'autre part, j'ai trouvé par cette méthode un volume de cellule égal à **321,5 ml**. Ce volume est en réalité la somme du volume de la cellule cylindrique et du volume de tuyau existant entre la cellule et la vanne la plus proche. C'est pourquoi cette valeur est supérieure au volume énoncé plus haut (cf. 3.1.2), qui s'appuyait sur des considérations géométriques de la cellule en cuivre seulement. La méthode des détentés successives permet donc d'estimer à 9 ml environ le volume dans le tuyau en amont de la cellule, jusqu'à la première vanne.

3.1.6 Contrôle des pressions

Capteurs de pression

La pression dans SERAC est mesurée par un capteur de pression absolue MKS Baratron® série 390 HA, type "100 Torr", mesurant des pressions entre 10^{-4} et 133 mbar. Le fonctionne-

ment et l’affichage digital se font par un boîtier électronique MKS modèle 270C. Le fabricant indique une précision à 0,08% de la valeur lue à laquelle peut s’ajouter une influence de la température si celle-ci n’est pas réglée.

Après plusieurs expériences, un nouveau capteur MKS Baratron (100-Torr également, type 626A) a été intercalé entre le débitmètre et la cellule pour mesurer la pression en aval du débitmètre (ie. dans la cellule), tandis que la pression en amont est mesurée par le capteur Baratron de SERAC.

Contrôleur de débit

Des expériences de condensation ont été entreprises en remplissant le ballon en verre de gaz CO₂ puis en ouvrant plus ou moins la vanne permettant la vidange du ballon vers la cellule. Il est vite apparu important de contrôler le flux de gaz, ne serait-ce que pour connaître les cinétiques de condensation. C’est ce qu’a permis l’investissement dans un contrôleur de débit.

Le contrôleur massique digital de débit (appelé aussi par la suite débitmètre) est un MKS type MF1. Cet instrument mesure et contrôle le débit de gaz en prenant en compte la nature du gaz (via un coefficient correctif par rapport à N₂, déterminé en fonction de la chaleur spécifique, la densité et la structure moléculaire du gaz). Son calibre pleine échelle (valeur maximale du débit) est de 35 sccm pour le CO₂ (1 sccm = 1 cm³ par minute dans les conditions standards : 1 013,25 mbar et 0 °C), avec une précision de 0,5% de la lecture + 0,2% de la pleine échelle. La différence de pression entre l’amont et l’aval de l’instrument doit dépasser 0,7 bar pour que le contrôleur opère efficacement sur la valeur du débit.

Enregistrement des valeurs

Le contrôleur de débit ainsi que le capteur Baratron de SERAC et celui de la cellule ont été branchés analogiquement à une carte d’acquisition (DaqBoard1005, 0-10 Volts) connectée à un ordinateur. Cette liaison permet l’affichage graphique en temps réel et l’enregistrement des valeurs mesurées, selon une fréquence choisie, grâce à un programme développé sous LabView au laboratoire par Nicolas Fray quelques années auparavant.

Sécurité

Notons enfin qu’une soupape de sécurité a été ajoutée au montage en amont de la cellule environnementale. Son rôle est de palier à une montée en pression trop importante dans le système qui pourrait l’endommager, comme cela pourrait être causé par une coupure électrique. En effet le cryostat ne redémarre pas seul et la sublimation d’un échantillon de glace CO₂ formerait aisément plusieurs dizaines à centaines de bars de pression dans la cellule. La soupape a été réglée pour évacuer le gaz à partir de 1 bar en relatif. En cas de surpression le gaz serait alors libéré dans la chambre froide, qui constitue un petit volume clos lorsqu’elle est fermée. Or, la pression partielle de CO₂ doit absolument être surveillée car selon les quantités respirées ce gaz peut être nocif voire létal (INRS, 2005). Pour cela, un détecteur de CO₂ dans l’air était utilisé pour contrôler la salubrité de l’atmosphère dans la chambre froide avant d’y pénétrer.

3.1.7 Raccords et vannes

Les joints utilisés dans CarboNIR doivent être résistants aux basses températures et permettre l’étanchéité entre éléments à pression supérieure au bar et d’autres sous vide poussé. Les vannes doivent également permettre un vide poussé statique. Les vannes utilisées sont des vannes vissées Swagelok. Différents raccords sont utilisés, de type Swagelok ou VCR à

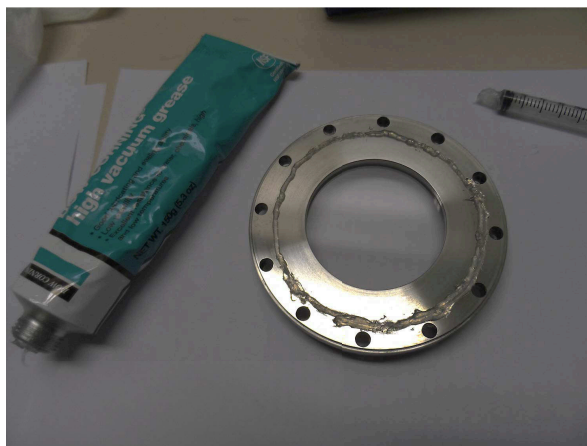


FIGURE 3.9 – Mise en place de la graisse cryogénique sur le couvercle de cellule.

étanchéité de surface par joints métalliques en inox argenté. Les joints métalliques assurent l'étanchéité grâce à une déformation plastique par fluage, qui s'effectue en serrant l'écrou de raccord. Les brides de l'enceinte utilisent des joints en cuivre, c'est notamment le cas pour le couvercle de l'enceinte. La déformation, par pénétration, est effectuée par l'action de "cou-teaux" sur la paire de brides. Nous utilisons des brides "Conflat" (CF). Avec les joints en cuivre les nombreuses vis de serrage des brides aident à assurer une force suffisante pour cette déformation et à maintenir la jonction.

Les joints des vitres latérales, maintenues par les brides métalliques, sont en indium. Ce métal à faible limite élastique assure une très bonne étanchéité et résistance aux basses températures, par déformation plastique du joint ainsi que par une légère diffusion du métal dans les brides. C'est également le cas de la fenêtre en saphir constituant le couvercle de la cellule. La vitre supérieure de l'enceinte, en saphir, est en revanche simplement posée sur des joints de caoutchouc : la dépression dans l'enceinte se charge d'assurer l'étanchéité du couvercle lors du fonctionnement expérimental.

Le joint assurant la fermeture du couvercle de la cellule est différent, c'est une couche de graisse à vide cryogénique. Cette graisse dégaze peu et est faite pour ne pas durcir à basse température. Elle est appliquée sur le couvercle de la cellule sous forme d'un anneau, au doigt ou à l'aide d'une seringue pour un tracé plus précis. Ce type de joint s'est avéré être une alternative satisfaisante, assurant une parfaite étanchéité. Il a parfois été observé des chutes de graisse à vide au fond de la cellule au cours des expériences, sans toutefois affecter l'étanchéité. La position et l'épaisseur de l'anneau déposé donc ainsi être précisément considérées pour assurer une bonne étanchéité tout en limitant le risque de chutes de graisse dans la cellule.

3.1.8 Matériel photographique

Le suivi de l'échantillon par photographies successives est très intéressant pour caractériser dans le visible son évolution, sa croissance verticale, les changements de tailles de grains, etc. Le suivi visuel de l'intérieur de la cellule a été enregistré à l'aide d'appareils photographiques du commerce. Au cours de la thèse, un reflex numérique Canon EOS 550D (18 millions de pixels) muni d'un objectif 70-300 mm f/4.0 de la marque Tamron a été acquis. Un trépied ainsi qu'un intervallo-mètre filaire TR90 C6 ont été utilisés avec cet appareil dans le but d'avoir un angle de vue constant et d'obtenir des clichés à pas de temps réguliers, y compris sans présence humaine. L'intervallomètre se présente comme une télécommande à relier à l'appareil-photo, il permet

de régler ce pas de temps ainsi que le nombre total de photographies. Un "kit adaptateur secteur Canon ACK-E8" a également été acquis pour que l'appareil-photo fonctionne sur secteur car les conditions thermiques de la chambre froide ont tendance à épuiser rapidement les batteries. Ce dispositif a ainsi permis d'acquérir des séries de nombreuses photographies permettant de créer de petits films (méthode de *time-lapse*, un cliché toutes les 5 à 15 minutes selon les cas expérimentaux). Cela met en évidence des évolutions à l'échelle de l'heure ou du jour grâce à une "accélération" des phénomènes.

Le contenu de la cellule peut être observé depuis son couvercle ou latéralement par les fenêtres. L'objectif utilisé requiert une distance avec la cible supérieure à 1,5 m environ ; pour photographier le fond de la cellule en plongée un miroir incliné, posé sur l'enceinte, a été utilisé pour dévier les rayons depuis l'échantillon jusqu'à l'appareil (visible en Figure 3.15). Des détails inférieurs au millimètre en surface de l'échantillon peuvent être observés dans la cellule. La profondeur de champ de l'objectif est relativement faible (ce paramètre s'est révélé être limitant pour l'observation à angle rasant de glace sous forme de dôme).

Différentes lampes ont été utilisées pour l'éclairage de l'échantillon notamment la lampe halogène de bureau visible sur la Figure 3.15, parfois l'éclairage au néon de la chambre froide était utilisé. L'importance de l'éclairage est capital car les diffusions de la glace selon les angles d'incidences informent sur leurs propriétés optiques, et les observations ont souvent dépendu des angles d'incidence et de prise de vue. Il faut noter qu'avec le dispositif CarboNIR, l'éclairage nécessaire au suivi photographique est en compétition avec le fonctionnement du spectrogonio-radiomètre : mesures photographiques et spectrales ne peuvent pas être simultanées.

Avant l'acquisition de ce matériel photographique, et en parallèle de son utilisation, des appareils compacts numériques ont également été utilisés. Utilisés de façon mobile, ils permettaient une plus grande liberté dans les directions de prises de vue mais par conséquent les images n'étaient pas précisément comparables entre elles.

3.1.9 Formation d'échantillon de CO₂



FIGURE 3.10 – Machine à glace carbonique SnowPack[®] connectée à une bouteille de gaz. Crédit ©VWR International.

Certaines des expériences réalisées ont utilisé des échantillons de CO₂ solide insérés dans le montage après formation *ex-situ*. Ce sont des échantillons de neige compacte de CO₂. Ils sont créés grâce à un "appareil à glace carbonique" (SnowPack[®] distribué par VWR, cf. Figure

3.10). Celui-ci consiste principalement en un cylindre en plastique à visser en sortie d'un plongeur d'une bouteille de gaz CO_2 . Le plongeur permet d'utiliser le fond de la bouteille, qui contient du liquide dans ce cas. Lorsqu'on ouvre la bouteille, le CO_2 liquide subit une détente qui permet sa solidification après un fritté (une couche constituée de micro-billes métalliques) et s'accumule dans le boîtier cylindrique sous forme de grains blancs très fins. En une minute on obtient un échantillon d'environ 250 g avec une masse volumique voisine de 750 kg.m^{-3} , ce qui correspond à une porosité de 53%.

3.2 Optimisations

3.2.1 Injection de gaz dans l'enceinte

L'expérience a montré la nécessité d'injecter du gaz dans l'enceinte lors de son ouverture pour la mise en place d'échantillon. En effet les expériences de métamorphisme de CO_2 solide formé ex-situ impliquent l'insertion de la carboglace dans une cellule à température déjà cryogénique. Or lors de l'ouverture de l'enceinte sous vide l'air s'y engouffre et une trop grande quantité d'eau peut aller se condenser sur le cryostat. Cela représente un risque pour les capteurs thermiques en plus d'entraîner par la suite une recondensation d'eau sur les faces externes des vitres de la cellule. Cette recondensation sous forme de givre totalement diffusant empêche de voir ce qui se passe dans la cellule pendant plusieurs jours, le temps que les actions du rayonnement infrarouge ambiant, associé au pompage dans l'enceinte, entraîne la dissipation progressive de ce givre.

En injectant au préalable du gaz dans l'enceinte on limite l'engouffrement d'air au moment du dévissage du couvercle. J'ai utilisé de l'argon, gaz non-condensable plus lourds que l'air qui a donc tendance à rester au fond de l'enceinte où se trouve précisément le cryostat, ce qui favorise encore plus la protection. Nous avons pu observer qu'injecter le gaz non-condensable en un léger flux continu pendant toute la durée d'ouverture des couvercles diminuait encore plus le dépôt de givre d'eau à l'intérieur de la cellule. Une fois l'enceinte hermétiquement refermée, l'injection de gaz Ar associée à du pompage permet en outre de "lessiver" l'intérieur de l'enceinte en entraînant avec le gaz des molécules d'eau éventuellement condensées sur les parois ou le cryostat.

3.2.2 Peinture

L'acquisition spectrale de réflectance diffuse d'un échantillon (dont le principe et le fonctionnement seront détaillés au Chapitre 4) est sensible aux éventuelles réflexions parasites du signal incident sur des parties hautement réfléchissantes du montage. Les premiers spectres avec CarboNIR ont présenté des pics de réflectance incohérents, traduisant une pollution lumineuse par les parois de la cellule en cuivre et les brides en métal. J'ai alors peint en noir le couvercle de la cellule et ses vis, après avoir vérifié la faible réflectance de cette peinture dans le Visible et le proche infrarouge. Malheureusement cette peinture s'est révélée peu résistante aux conditions de température et pression expérimentales : elle s'est écaillée. Cela pouvait devenir nuisible pour les pompes. Je l'ai donc enlevée et remplacée par un ensemble d'anneaux découpés dans du papier Canson noir pour masquer les différents éléments métalliques susceptibles de renvoyer du rayonnement vers les détecteurs. La résolution du problème du fond de la cellule en cuivre repérable sur les spectres de certaines glaces transparentes a été entreprise par un investissement financier plus conséquent. A savoir de la peinture noire, à très forte absorption, non seulement dans le visible mais également dans le proche infrarouge, comme les faibles valeurs de réflectance des spectres de la Figure 3.11 le montrent. Cette peinture est utilisée pour couvrir un disque de cuivre de 75 mm de diamètre environ à déposer au fond de

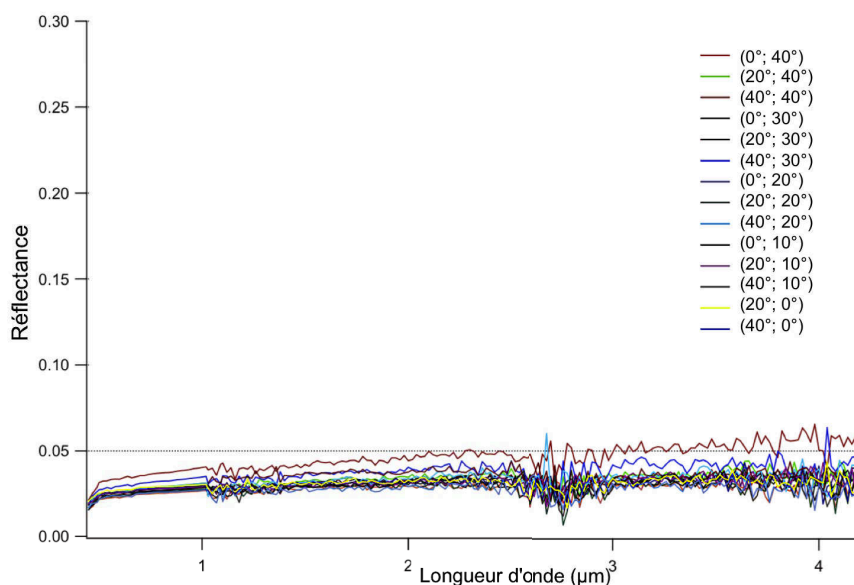


FIGURE 3.11 – Spectres en réflectance de la peinture noire utilisée au fond de la cellule, pour différentes géométries d’acquisition. Notation : (angle d’incidence ; angle d’observation), l’angle azimutal est nul.

la cellule. Elle a été fournie et appliquée en salle blanche par la société MAP (09100 Pamiers – France), spécialisée dans les revêtements pour applications spatiales. En plus d’éviter la signature spectrale du fond en cuivre dans les mesures, la forte absorption de cette peinture limite les signaux détectés aux rayons qui ont été diffusés dans l’échantillon et en sont ressortis avant d’atteindre le fond. Dans le cas d’un échantillon type slab de glace, dans lequel la diffusion est peu importante, cela peut poser un problème de flux détecté qui risquerait alors d’être trop faible (la majorité des rayons incidents atteignant le fond et étant absorbés par le revêtement noir). Les seules acquisitions spectrales qui ont été menées en utilisant le disque peint n’ont toutefois pas formé de slab hautement transparent, le flux reçu par les détecteurs était alors suffisant (cf. 5.4.2).

3.2.3 Arrivée du gaz dans la cellule

Débit d’entrée du gaz

Dans les expériences de condensation in-situ par apport de gaz, le ballon en verre de SERAC est utilisée comme large réservoir source afin d’assurer un débit d’arrivée constant sur plusieurs heures. Il faut pour cela le réapprovisionner régulièrement en gaz. Entre deux remplissages la différence de pression entre l’amont et l’aval du débitmètre doit rester suffisante, 0,7 bar d’après les caractéristiques de l’instrument, afin que ce dernier fonctionne correctement sans chute de débit. Ce seuil relativement élevée pour les expériences menées fait que le débit avait tendance à être rapidement inférieur à la valeur demandée si la pression de gaz disponible n’était pas largement supérieure à cette valeur.

Les toutes premières expériences de condensation, auxquelles le chapitre suivant est consacré, utilisaient une ligne passant par le capteur de pression de SERAC (cf. 3.3). Celui-ci est susceptible de dégradation au-delà de 1 bar et son affichage de pression s’arrête au-delà de 160 mbar. Des pressions d’environ 150 mbar dans le ballon sont nettement insuffisantes pour maintenir plus de quelques minutes le débit à la valeur demandée (de l’ordre de quelques

"sccm" typiquement). Un manomètre à aiguille a alors été intercalé en aval de la bouteille de gaz, permettant un remplissage de ballon par plusieurs centaines de millibars (moins de 1 bar pour protéger le Baratron®). Deux ou trois réapprovisionnements quotidiens étaient nécessaires.

La croissance du slab étant relativement lente (de l'ordre du millimètre par jour) , il était important d'avoir un minimum de pénurie de gaz les nuits ou les weekends, pendant lesquels pour des raisons de sécurité le ballon ne pouvait pas être réapprovisionné. Nous avons donc aménagé une déviation raccordant plus directement le ballon à la bouteille de gaz, une simple déviation qui connecte la bouteille de gaz à la croix de SERAC en contournant le capteur de pression P_{SERAC} (cf. Figure 3.17). Cela a permis de le remplir plus, ce qui a considérablement augmenté la durée de constance du débit. La pression dans le ballon était alors lue sur le manomètre à aiguille intercalé entre la bouteille et le ballon. La valeur de 1,8 bar était généralement sélectionnée : elle permet un débit constant plus de trois jours à 2 sccm, ou plus d'un jour pour 6 sccm.

Problème de bouchage

Les premiers essais de condensation in-situ par injection de gaz CO_2 dans la cellule (à température inférieure à -100°C) n'ont pas permis d'obtenir le résultat escompté. Le gaz condensait dans la ligne du dispositif avant d'entrer dans la cellule. Il a fallu trouver un moyen d'avoir une température suffisamment élevée (supérieure au point de condensation du dioxyde de carbone) en amont de la cellule. Une résistance chauffante a été placée à l'entrée de celle-ci. Elle se présente sous la forme d'un fil métallique soigneusement enroulé autour du seul tuyau raccordé à la cellule, au plus près de cette dernière. Une alimentation permet de régler la quantité de chaleur fournie par la résistance.

Cependant, malgré ce dispositif des bouchons de condensation se formaient régulièrement dans le tuyau avant l'intérieur de la cellule. Pour que le gaz arrive dans la cellule le plus loin possible du point froid –le fond– le tuyau avait été placé dans la partie en cuivre la plus haute. Seulement, cette partie-là correspond à la bride servant à fixer le couvercle, c'est une partie relativement épaisse car la paroi y mesure 11 mm. La résistance chauffante ne suffisait pas à compenser le froid apporté au gaz par ces 11 mm de cuivre. Il a donc été décidé de faire usiner de nouveau la cellule pour modifier l'arrivée du gaz. Premièrement le trou a été placé plus bas : descendu de presque deux centimètres, à son nouvel emplacement la paroi n'est épaisse que de 6 mm. Aussi, il a été grandement élargi à l'intérieur de la cellule (cf. Figure 3.12). D'autre part, pour une isolation thermique maximale entre le tuyau chauffé et la paroi en cuivre, il a été demandé qu'une soudure, à l'argent, soit effectuée avec une très grande précision (l'argent est un excellent conducteur thermique, encore meilleur que le cuivre). La résistance chauffante a de nouveau été enroulée autour du tuyau d'arrivée en inox. La tension imposée aux bornes de la résistance chauffante associée doit être importante pour éviter les phénomènes de bouchons, en veillant cependant à ne pas griller cette résistance.

Ces modifications ont été très efficaces. Avec cette nouvelle configuration la plupart des expériences se sont aisément déroulées, même si dans certaines occasions un bouchon de condensation s'est créé avant l'intérieur de la cellule. Ce cas est surtout apparu avec les plus basses températures imposées à la cellule (autour de -150°C). Il est également favorisé par l'augmentation de pression dans la cellule qui limite la vitesse d'arrivée des molécules gazeuses et favorise leur condensation sur les premiers points froids qu'elles rencontrent. La condensation intempestive dans le tuyau en amont diminue la vitesse des molécules qui arrivent à entrer dans la cellule, une partie a alors tendance à condenser au plus près de l'orifice, comme illustré en Figure 3.13.



FIGURE 3.12 – Tuyau de la cellule après ré-usinage. La photographie de gauche montre la position de la résistance chauffante enroulée autour du tuyau en amont de la cellule et fixée par du ruban adhésif métallique. Celle de droite montre l'arrivée du tuyau à l'intérieur de la cellule, au-dessus de la nouvelle ouverture le colmatage en argent de l'ancienne arrivée, bien plus petite, est visible.

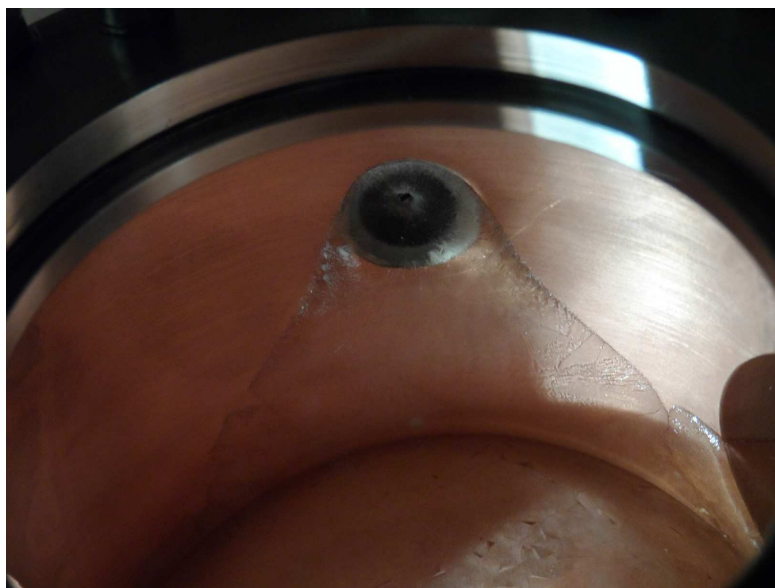


FIGURE 3.13 – Condensation à proximité de l'entrée due à un début de bouchage du tuyau d'arrivée du gaz.

Le problème de bouchage peut être résolu en quelques heures en augmentant la tension au bornes de la résistance chauffante filaire si cela est possible, et en arrêtant l'apport de gaz. Si cela ne suffit pas, du pompage primaire pendant quelques minutes aide à sublimer les molécules du bouchon de glace.

3.3 Dispositifs expérimentaux

Nous présentons ici les schémas des montages utilisés pour les expériences, utilisant les composants décrits précédemment. La photographie de la Figure 3.2 donne un aperçu des éléments entrant dans le fonctionnement du dispositif expérimental, dans ce cas pour une injection de gaz dans le système.

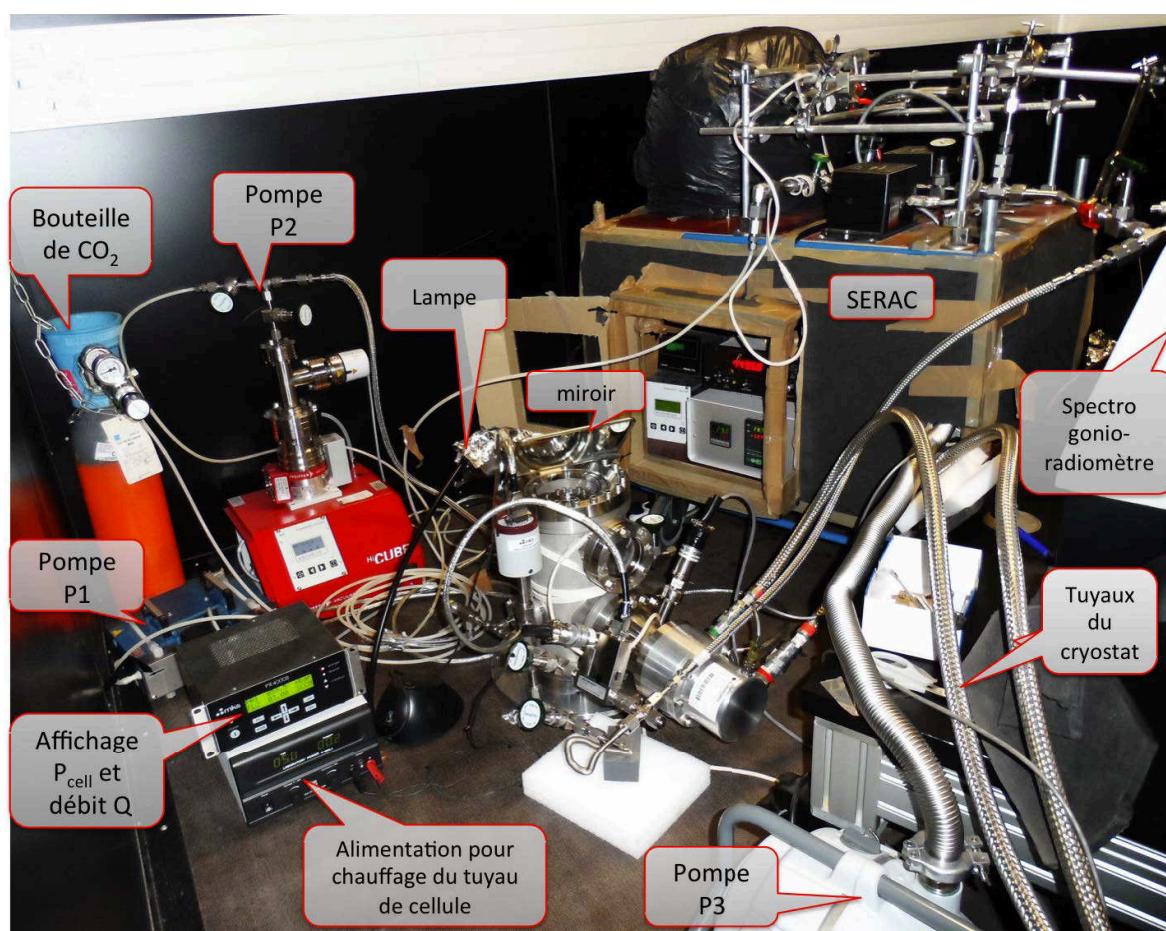


FIGURE 3.14 – Dispositif utilisé lors d'une expérience de condensation. Voir légende de la Figure 3.15

La Figure 3.17 décrit le montage pour la condensation in-situ à partir de gaz CO_2 injecté dans la cellule. Une bouteille de gaz de CO_2 est reliée à la cellule via le dispositif SERAC (cf. 3.1.5), pour remplir le ballon en verre de dix litres. Une autre configuration a aussi été utilisée, reliant la bouteille de gaz à la croix du ballon pour s'affranchir du capteur " P_{SERAC} " (cf. 3.2.3). Les condensats sont formés par vidange du ballon dans la cellule froide.

L'expérience de métamorphisme de neige compacte de CO_2 formée ex-situ ne nécessite pas d'injection de gaz CO_2 (Figure 3.16). En revanche une bouteille de gaz Ar est connectée à l'enceinte pour la remplir avant son ouverture afin d'éviter les condensations d'eau atmosphérique dans l'enceinte lors de la mise en place d'un échantillon dans la cellule à température cryogénique. Le manomètre à aiguille en amont de l'enceinte à vide est utilisé pour cette injection de gaz préalable à l'ouverture. Il faut atteindre une pression dans l'enceinte voisine de 1 bar pour que l'air ne s'y engouffre pas lors du dévissage du couvercle, mais sans dépasser brusquement la pression atmosphérique. En effet ceci pourrait provoquer un décollement de la vitre supérieure de l'enceinte qui pourrait alors s'abîmer, cette vitre étant simplement posée sur le couvercle et non fixée à l'aide d'une bride.

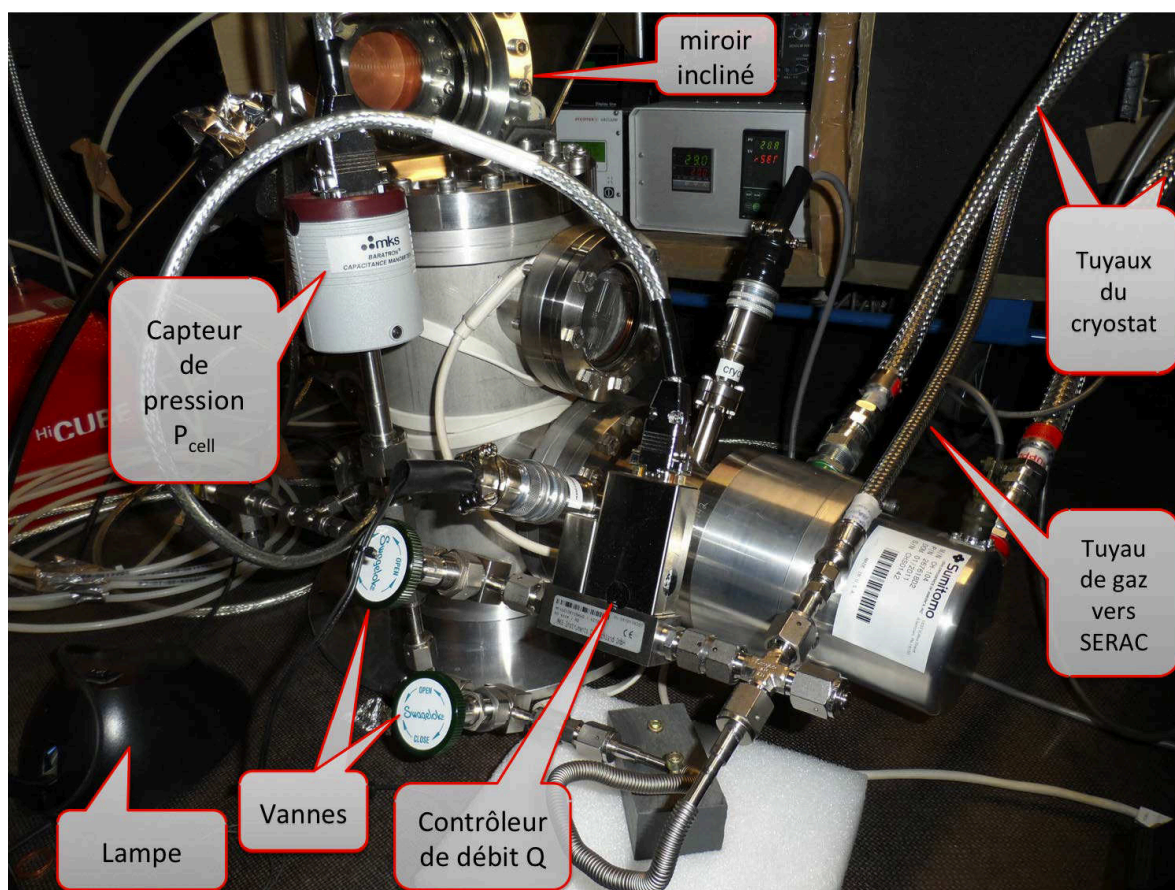


FIGURE 3.15 – Dispositif utilisé lors d'une expérience de condensation. L'assemblage est situé dans la chambre froide, l'enceinte à vide est ici posée au sol et non positionnée au pied du spectrogonio-radiomètre où elle doit être mise avant le début d'expériences comportant des mesures spectrales. Les pompes P1 et P2 (pompage primaire et secondaire respectivement) sont utilisées pour faire le vide dans l'enceinte ; P3 est une pompe primaire reliée à la cellule. P_{cell} est la pression dans la cellule, mesurée par un capteur Baratron ; Q désigne le débit d'entrée du gaz dans la cellule depuis SERAC, régulé par le contrôleur de débit. Les tuyaux du cryostat permettent la circulation d'eau entre la tête de refroidissement et le compresseur du cryostat situé hors de la chambre froide. On aperçoit la lampe halogène utilisée pour éclairer l'échantillon, et un miroir incliné posé sur le couvercle d'enceinte pour observer à distance le fond de la cellule en plongée (dispositif utilisé pour des photographies).

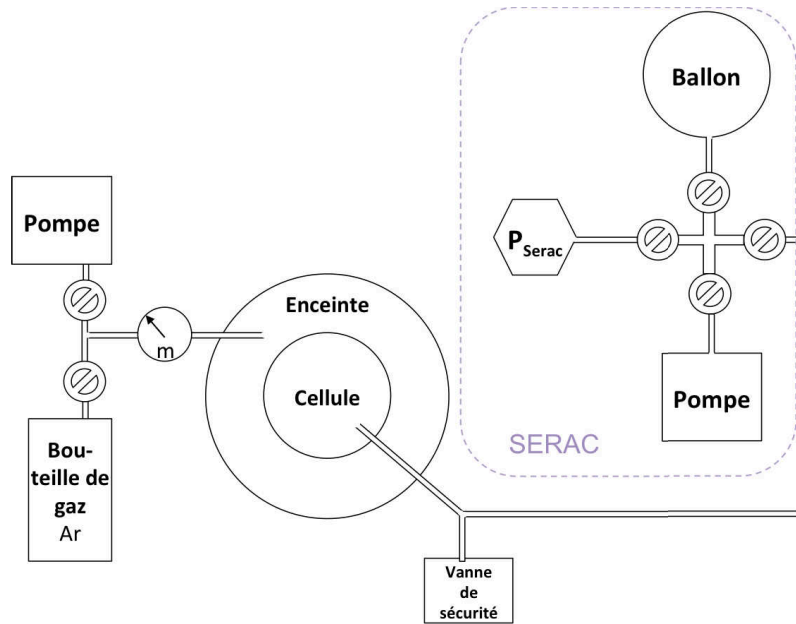


FIGURE 3.16 – Schéma du montage pour les expériences de métamorphisme. m désigne un manomètre à aiguille, et les cercles barrés les vannes du montage.

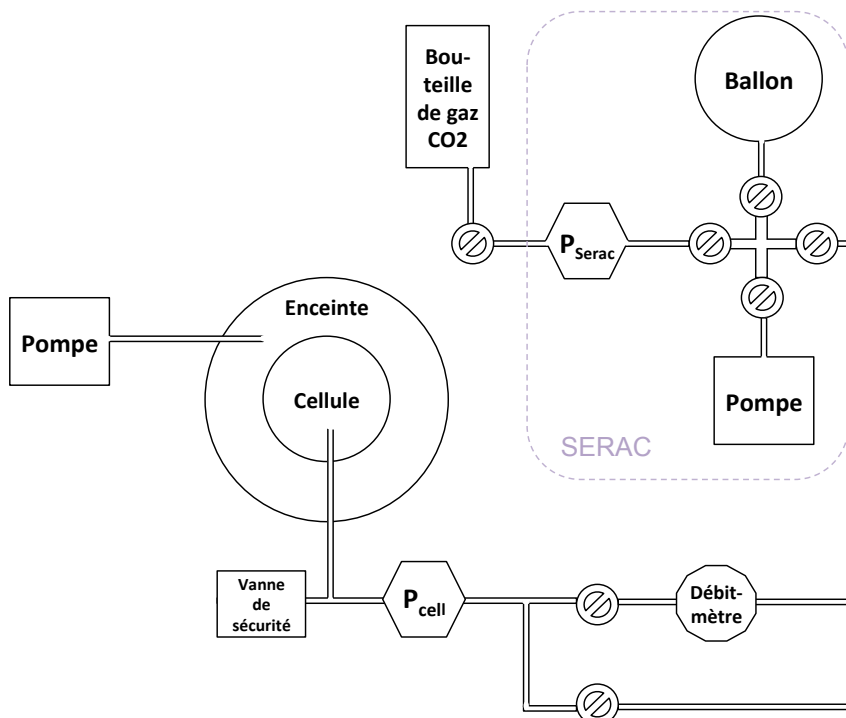


FIGURE 3.17 – Schéma du montage pour les expériences de condensation par apport de gaz. P_{cell} et P_{Serac} correspondent aux capteurs de pression Baratron[®], et les cercles barrés aux vannes du montage.

3.4 Conclusion du chapitre

La conception de CarboNIR a été entreprise pour caractériser spectralement des échantillons de glace (CO_2 , H_2O) dans des conditions contrôlables et stables de température et de pression. Il se compose d'une cellule environnementale en cuivre pour abriter l'échantillon, maintenue à basse température grâce à un cryostat et placée dans une enceinte à vide. L'échantillon peut être un solide mis en place dans la cellule (le dispositif étant déjà en fonctionnement ou non), ou bien il peut être condensé directement dans la cellule par apport de gaz.

Des fenêtres permettent les mesures en réflectance bidirectionnelle, dans le visible et l'infrarouge jusqu'à $5\text{ }\mu\text{m}$, de l'échantillon grâce à un spectrogonio-radiomètre. La visualisation par des fenêtres latérales permet de suivre l'évolution du contenu de la cellule, pour par exemple quantifier la croissance de condensat ou constater les évolutions de structure et texture de condensat (notamment taille et forme de cristaux, densification, décollement, etc.). Les éléments employés pour contrôler les paramètres thermodynamiques permettent de garder l'échantillon dans un état d'équilibre ou de le soumettre à des contraintes de température et/ou de pression afin d'observer les réponses de l'échantillon. L'observation de processus de condensation, sublimation et métamorphisme est alors possible au sein de la cellule environnementale.

Chapitre 4

Spectrophotométrie infrarouge : principe, utilisation en télédétection, outils expérimentaux

Dans ce chapitre, la méthode de spectrophotométrie infrarouge est présentée. Une première section énonce son principe et des définitions associées. La seconde section présente l'intérêt de cette méthode pour l'étude particulière des condensats saisonniers de Mars, ainsi que différents éléments d'exploitation des données pour leur interprétation. Enfin, la troisième section décrit l'instrument de mesure spectrophotométrique qui sera utilisé dans le travail expérimental de cette thèse, le spectrogonio-radiomètre. Enfin des tests préliminaires sont exposés, ainsi que leurs enseignements pour optimiser les acquisitions spectrales des expériences présentées plus loin dans ce manuscrit.

4.1 La spectroscopie comme méthode d'analyse

4.1.1 Spectrophotométrie

La spectroscopie est une méthode générale pour mettre en évidence les propriétés d'un corps à partir de l'analyse de son rayonnement, à l'aide d'un système d'acquisition et de traitement du signal. Elle s'appuie sur les absorptions et émissions d'énergie de la matière, à ses plus petites échelles : mouvements des molécules, différents états énergétiques des électrons, etc. Le système source-détecteur de spectroscopie est adaptable en fonction du type d'information souhaité. Précisément, la méthode qui nous intéresse dans ce travail est la spectrophotométrie proche-infrarouge. A ces longueurs d'ondes, seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules hétéronucléaires sont modifiées, nous observerons donc des *spectres de vibration-rotation* (Bruhat, 1992.).

La photométrie repose sur le principe qu'un faisceau rayonné peut être entièrement caractérisé par son étendue et sa luminance, celle-ci étant un coefficient qui ne dépend que de la nature de la source et de la direction d'émission. Par cette méthode nous nous intéressons à la **réflectance** des surfaces : c'est le rapport de deux grandeurs spectrales, l'intensité du signal réfléchi et l'intensité du signal incident prise comme référence (la réflectance est ainsi sans unité). La réflectance dépend de la longueur d'onde et des directions d'éclairement et d'observation de la surface étudiée. En effectuant les mesures pour des valeurs différentes de ces directions on obtient la **réflectance bidirectionnelle** de la surface (Hapke, 1981).

La répartition des énergies selon la longueur d'onde donne un spectre. Il peut être en réflectance ou en transmission selon la technique de mesure utilisée. Aux longueurs d'onde associées, les transitions énergétiques caractéristiques des molécules y apparaissent sous formes de **bandes**. Par exemple, les absorptions liées aux modes de vibrations des molécules apparaissent sur les spectres en réflectance sous la forme de bandes d'absorption interrompant le continuum. Le continuum désigne le spectre hors des longueurs d'onde d'absorption ; ainsi idéalement l'absorption dans le continuum est nulle, en pratique elle s'en éloigne car il y a toujours, avec les surfaces réelles, nombre d'absorptions ou réflexions par le milieu étudié ou son environnement.

4.1.2 Définitions pour la spectrophotométrie

La plupart des définitions nécessaires à la spectroscopie ont déjà été énoncées dans la section relative aux transferts par rayonnements thermiques. En effet les lois de comportement et quantification des rayonnements sont identiques même si les types d'énergie diffèrent. La spectroscopie informe sur les transitions énergétiques liées à la structure de la molécule, via des spectres de bandes. Quelques notions sont ici ajoutées ou précisées par rapport aux transferts thermiques présentés précédemment (Chapitre 2) :

Indices optiques : La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu autre que le vide s'effectue par progression, amortissement et changement de direction. Elle se caractérise par un indice de réfraction monochromatique complexe :

$$m_\lambda = n_\lambda + ik_\lambda$$

où n_λ est l'indice de réfraction ordinaire de l'optique géométrique, lié à la progression, et k_λ est l'indice d'extinction, lié à la dissipation. L'indice de réfraction est la grandeur essentielle qui caractérise un milieu transparent ou semi-transparent du point de vue de l'optique géométrique. Les constantes optiques sont des propriétés intrinsèques du milieu, elles déterminent ses caractéristiques radiatives (aux interfaces et dans sa masse) ainsi que les propriétés de diffusion élastique du rayonnement. En particulier, les

bandes d'absorptions qui apparaissent dans les mesures spectrales en réflectance sont directement liées aux variations de la composante imaginaire. Dans certains matériaux, biréfringents, la progression de la lumière se fait selon une composante supplémentaire : un indice "extraordinaire" n_e s'ajoute à l'indice réel.

La Figure 4.1 présente les indices de réfraction réels et imaginaires de la glace de CO₂ et de la glace de H₂O dans le proche-infrarouge.

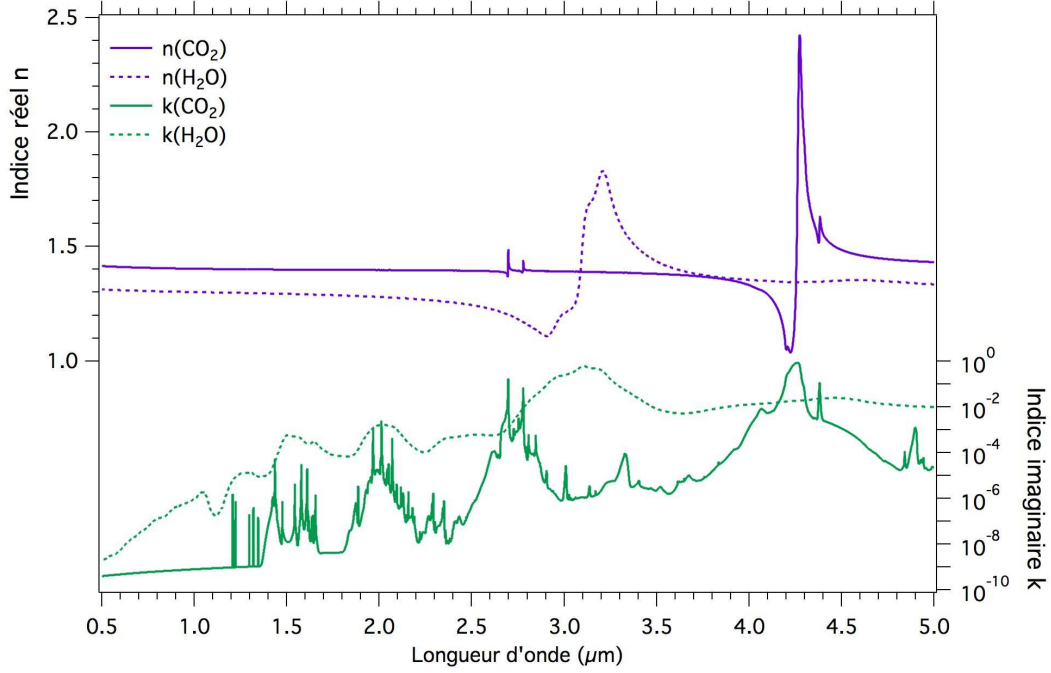


FIGURE 4.1 – Indices optiques des glaces de H₂O et CO₂. Indices réel n et imaginaire k pour de la glace de H₂O à -128 °C et de la glace CO₂ à -94 °C. Valeurs issues de : Grundy et Schmitt, 1998 ; Quirico et Schmitt, 1997 ; Schmitt *et al.*, 1998b.

Les indices optiques sont une fonction de la température. Les effets de la température se ramènent en général à un déplacement et un changement de largeur des pics d'absorption donc à une modification des fenêtres de transparence. Cependant pour les faibles variations aux basses températures (hors transitions de phase solide-solide, cas du CO₂ vu plus loin) on peut s'attendre à des effets négligeables sur les indices optiques (Hladik, 1990).

Les coefficients de réflexion et transmission sont calculables à partir des constantes optiques. La réflectivité (coefficient de réflexion de Fresnel) à une longueur d'onde donnée, pour une incidence et une réflexion normales, s'exprime par la relation (4.1) (cf. Hapke, 2012).

$$r(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2 + k(\lambda)^2}{(n(\lambda) + 1)^2 + k(\lambda)^2} \quad (4.1)$$

La diffusion de surface est approximativement proportionnelle à cette grandeur. La diffusion volumique dans un objet d'épaisseur e (un grain par exemple) est fonction du coefficient de transmission :

$$t(\lambda) = \exp\left(-\frac{4\pi k(\lambda)e}{\lambda}\right). \quad (4.2)$$

L'intensité lumineuse décroît donc de manière exponentielle avec l'épaisseur.

Configuration géométrique :

L'angle d'incidence Θ_i est l'angle entre la direction du rayonnement incident (l'éclairement) et la normale à la surface. Quand cet angle est nul on parle d'éclairement au *nadir*,

L'angle d'observation Θ_{obs} est l'angle entre la direction du rayonnement émergent observé et la normale à la surface,

L'azimut Φ est l'angle entre les plans verticaux contenant les directions des rayonnements incident et émergent. On appelle *plan principal* le plan défini par un angle azimutal nul,

L'angle de phase est l'angle entre les directions des rayonnements incident et émergent. Il est obtenu par la relation :

$$\cos\Theta_\varphi = \cos\Theta_i \cdot \cos\Theta_{obs} + \sin\Theta_i \cdot \sin\Theta_{obs} \cdot \cos\Phi.$$

Dans le plan principal, il vient : $\Theta_\varphi = \Theta_i + \Theta_{obs}$.

Réflexion diffuse : La diffusion est le processus par lequel un rayonnement incident est dévié dans un matériau, sans perte d'énergie.

Dans le cas de milieux granulaires ou compacts, comme c'est le cas sur la surface martienne, l'interaction entre le rayonnement incident et le milieu peut être étudié dans le cadre de l'optique géométrique. Les condensats saisonniers, en particulier, sont des milieux constitués de grains optiques de l'ordre du micron (glace d'eau) à plusieurs dizaines de centimètres (glace compacte de CO_2). Considérons un tel milieu composé de grains de glace. A l'échelle d'un grain, le rayonnement incident est en partie réfléchi à l'interface de surface (à cause d'indices optiques réels n différents dans le milieu et son environnement d'où provient le rayonnement), et en partie réfracté dans le milieu. Le rayonnement réfracté se propage à l'intérieur du grain où il peut être absorbé par la matière : la composante imaginaire k de l'indice optique permet de relier les phénomènes de réfraction et d'absorption.

Lorsque le rayon propagé dans le grain en atteint une paroi, il est de nouveau transmis, réfléchi et réfracté, selon la variation d'indice optique de part et d'autre de l'interface. C'est particulièrement le cas lorsque le milieu granulaire est peu dense et que les grains sont largement entourés d'une phase gazeuse ; dans le cas de cristaux très ordonnés en un milieu très compact, la diffusion d'un grain à l'autre est très faible. La diffusion est alors fortement dépendante de la taille des grains dans le milieu et de la capacité de celui-ci. Le rayonnement à l'intérieur du milieu est progressivement dévié et absorbé ; selon les propriétés optiques du milieu une partie de ce rayonnement peut en ressortir et être détecté, avec une intensité variable selon les caractéristiques du milieu et la direction d'observation. Plus les grains sont petits, plus les photons composants le rayonnement ont une probabilité élevée de ressortir du milieu par réflexion sur les parois de grains avant d'être absorbés par la matière constitutive du grain : le flux émergent en sera alors plus important.

Dans le cas d'une réflexion diffuse, le rayonnement incident est redistribué dans toutes les directions, avec des valeurs qui peuvent varier selon la direction émergente (sauf dans le cas des surfaces lambertiennes pour lesquelles le flux émis est identique dans toutes les directions d'observation).

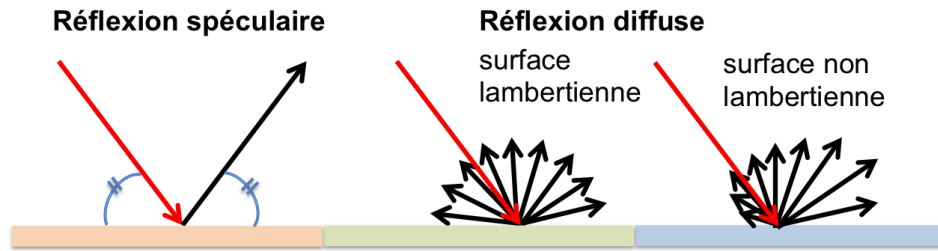


FIGURE 4.2 – Schémas de différents types de réflexion. Le mode varie selon la surface qui reçoit le rayonnement incident, dont la direction est représentée par la flèche rouge ; les flèches noires illustrent les directions d'émergence.

La **fonction de distribution de la réflectance bidirectionnelle**, communément appelée **BRDF** pour *Bidirectional Reflectance Distribution Function*, fait état des propriétés spectrales de diffusion de la lumière dans un échantillon selon les directions d'incidence et d'observation.

En outre, la taille de grain liée à la configuration géométrique d'éclairage-observation peut présenter une autre influence que la diffusion en profondeur, en étant associée à des effets de surface : les ombres projetées par les grains millimétriques diminuent la surface d'échantillon éclairée quand la valeur de l'angle d'incidence augmente (Pomerol, 2009).

Contrairement à la réflexion diffuse, et tout particulièrement au cas idéal de surface lambertienne, la **réflexion spéculaire** (cf. schémas en Figure 4.2) se caractérise par le fait qu'une onde lumineuse de direction incidente donnée est réfléchie dans une direction unique, de sorte que la direction d'émergence respecte $\Theta_{\text{émergent}} = \Theta_i$ et $\Phi_{\text{émergent}} = \Phi_i + \pi$. Un certain nombre de surfaces naturelles et de nombreuses surfaces de matériaux synthétiques présentent ce caractère spéculaire où s'en approchent. Plus on se rapproche du comportement d'une surface spéculaire, plus le facteur de réflectance augmente dans la direction spéculaire et diminue dans les autres directions.

Caractéristiques des instruments de mesure :

Résolution spectrale : elle est définie par le pas des mesures (échantillonnage spectral) et la bande passante d'une mesure monochromatique du système de mesure. L'intérêt d'une bonne résolution spectrale réside dans la capacité de discrimination des cibles selon leur spectre de réflectance.

Résolution spatiale : renvoie à la dimension du point élémentaire mesuré par l'appareil ; elle définit la capacité à différencier les objets selon leur taille.

Résolution temporelle : correspond au nombre de mesures qui peuvent être faites d'une cible pendant un certain intervalle de temps.

4.2 Caractérisation des condensats martiens

4.2.1 Absorptions caractéristiques des glaces de CO_2 et H_2O

Dans cette thèse nous nous intéressons aux longueurs d'onde comprises entre 1 et 4 μm , soit l'infrarouge proche et moyen. Les mesures par spectrophotométrie dans cette gamme contiennent de nombreuses informations sur le corps analysé, comme la composition chimique ou des caractéristiques structurales.

Les absorptions mesurables sont liées à la partie imaginaire des indices de réfraction (cf. Figure 4.1). Les principales bandes d'absorption, aux longueurs d'ondes considérées ici, sont pour la glace de CO₂ : 1,435 ; 2,281 ; 2,7 et 3,3 μm . .

| Centre de la bande (μm) | Intensité | Glace |
|--------------------------------------|-----------|---|
| 1.213 | w | CO ₂ |
| 1.429 | m | CO ₂ |
| 1.515–1.53 | vs, vb | H ₂ O |
| 1.543 | w | CO ₂ |
| 1.572 | m | CO ₂ + CO ₂ gas |
| 1.644 | m | H ₂ O + CO ₂ gas |
| 1.871 | m | CO ₂ |
| 1.969 | s | CO ₂ + CO ₂ gas |
| 2.011 | vs | CO ₂ + CO ₂ gas |
| 2.0 | vs | H ₂ O + CO ₂ gas |
| 2.067 | s | CO ₂ + CO ₂ gas |
| 2.122 | m–s | CO ₂ |
| 2.287 | m | CO ₂ |
| 2.341 | m | CO ₂ + CO gas |
| 2.38 | s, vb | H ₂ O |
| 2.515 | s, vb | H ₂ O |
| 2.611–2.63 | vs, vb | CO ₂ + CO ₂ gas ? |
| 2.673–2.695 | sat | CO ₂ + CO ₂ gas |
| 2.985 | sat, vb | H ₂ O |
| 3.225–3.275 | sat, vb | H ₂ O |
| 3.298 | s | CO ₂ |
| 3.381 | m | CO ₂ |
| 3.649 | m | CO ₂ |

FIGURE 4.3 – Principales bandes d'absorption des glaces CO₂ et H₂O identifiées dans les spectres proche-infrarouge de l'instrument OMEGA/Mars Express. Les intensités de bandes sont décrites par : w= faible, m= moyenne, s= fort, vs= très fort, vb= très large, sat= saturée. D'après Douté *et al.* (2007).

La glace d'eau est un composant mineur de l'atmosphère martienne et des condensats saisonniers mais l'absorptivité forte de certaines de ses bandes la rend généralement visible sur les spectres. Ses principales bandes d'absorption sont à : 1,25 ; 1,5 ; 2 et 3 μm . De nombreuses autres absorptions existent, d'intensités variables (cf. Figure 4.3). L'absorption des glaces CO₂ et H₂O est faible dans le visible ; elle augmente aux longueurs d'onde supérieures.

4.2.2 Utilisation pour l'étude de Mars par télédétection

Une part importante du suivi des régions polaires de Mars consiste à mesurer les abondances de CO₂, H₂O et des poussières à la surface en fonction du temps et de leur répartition spatiale. Jusqu'à récemment, cela reposait essentiellement sur des cartes de séquences temporelles d'albédo (observations du rayonnement visible) ou de températures de brillance (observations de l'infrarouge thermique) (James *et al.*, 2001, Kieffer *et al.*, 2000, Titus *et al.*, 2003). Cependant, l'albédo dans le continuum n'est pas un paramètre pertinent car il ne permet pas de discriminer entre la glace de CO₂ et la glace de H₂O. De plus, même une contamination mineure du matériel de surface par de la poussière peut drastiquement diminuer l'albédo

(Langevin *et al.*, 2005). L'intervalle spectral $[1 - 4 \mu\text{m}]$ permet d'identifier et distinguer les glaces CO_2 et H_2O en surface de la planète. Ces composés ont chacun une signature spectrale riche dans le proche infrarouge, qui traduit leur abondance et la taille optique des grains.

Depuis janvier 2004 le spectromètre imageur OMEGA à bord de l'orbiteur Mars Express fournit ainsi un moyen direct pour détecter ces composés et les caractériser. Cet instrument acquiert, à peu près chaque jour, des images hyperspectrales des régions polaires dans l'intervalle $[0,35-5,10 \mu\text{m}]$ avec une résolution spectrale de 13 à 20 nm et une résolution spatiale au sol variant de 350 m à 10 km. Les spectres en réflectance obtenus traduisent l'absorption et la diffusion de la lumière solaire par l'atmosphère et la surface de Mars. Depuis 2006 la couverture de la surface par OMEGA est complétée par le spectro-imageur CRISM à bord de Mars Reconnaissance Orbiter, pour les gammes visible et infrarouge également (de $0,37$ à $3,92\mu\text{m}$), qui bénéficie d'une meilleure résolution spectrale (spectres mesurés sur 544 canaux de 6,55 nm chacun). La résolution spatiale est elle-aussi améliorée : jusqu'à 18 m pour les observations à 300 km d'altitude.

La Figure 4.4 regroupe des spectres en réflectance de la surface de Mars dans le proche-infrarouge en des lieux et des temps différents : elle offre un aperçu de toute la variabilité spectrale observable des condensats saisonniers.

Influence de l'atmosphère : Les spectres obtenus expérimentalement en laboratoire peuvent être légèrement différents de ceux acquis par des spectro-imageurs en orbite à cause des effets de l'atmosphère. La cellule environnementale permet en effet d'acquérir les mesures d'un échantillon avec peu de gaz au-dessus (que ce soit le gaz carbonique dans la cellule ou l'air atmosphérique sur le parcours optique du spectrogonio-radiomètre). Sur Mars le CO_2 atmosphérique domine ou contribue plus ou moins fortement dans certaines gammes spectrales (cf. Figure 4.3). L'épaisseur optique des aérosols est une composante qui peut largement modifier les spectres en télédétection. Des méthodes de corrections ont été développées pour s'affranchir de ce facteur qui est fortement variable dans le temps et l'espace (Ceamanos *et al.*, 2013, Douté *et al.*, 2013, Douté, 2013).

4.2.3 Force de bande

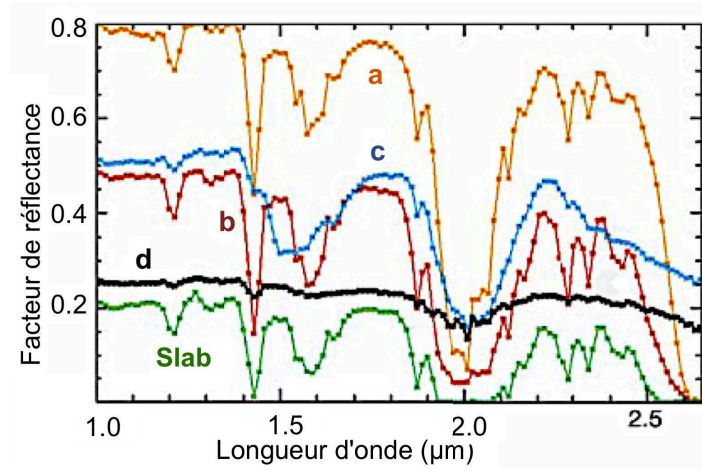
L'absorption d'un matériau est déterminée au premier ordre par la partie imaginaire de l'indice optique associé. Cependant elle apparaît plus ou moins marquée sur les spectres en fonction de différentes propriétés de la surface étudiée. Ce caractère se traduit par des largeurs et des profondeurs de bande variables. Pour repérer ces caractères on peut utiliser un indice appelé **force de bande**, dont Langevin *et al.* (2007) définissent les formulations pour les bandes d'absorption principales de H_2O et de CO_2 . Ces formulations prennent en compte différentes corrections pour optimiser la caractérisation des bandes d'après les valeurs de réflectance du continuum aux longueurs d'onde alentours affectées de facteurs de pondération. Par exemple, pour la bande associée au CO_2 centrée sur $\lambda=2,28\mu\text{m}$ il calcule la force de bande d'après les spectres de OMEGA par :

$$CO_2(2,281\mu\text{m}) = 1 - \frac{RF(2,287\mu\text{m})}{RF(2,219\mu\text{m})^{0,3} \cdot RF(2,314\mu\text{m})^{0,7}} \quad (4.3)$$

où les R_i désignent les valeurs de réflectance à la longueur d'onde i .

Les forces de bandes peuvent être sensibles à la taille des grains, le pourcentage de mélange, la part de surface occupée, l'épaisseur si la couche est optiquement fine, la texture de la surface.

A.



B.

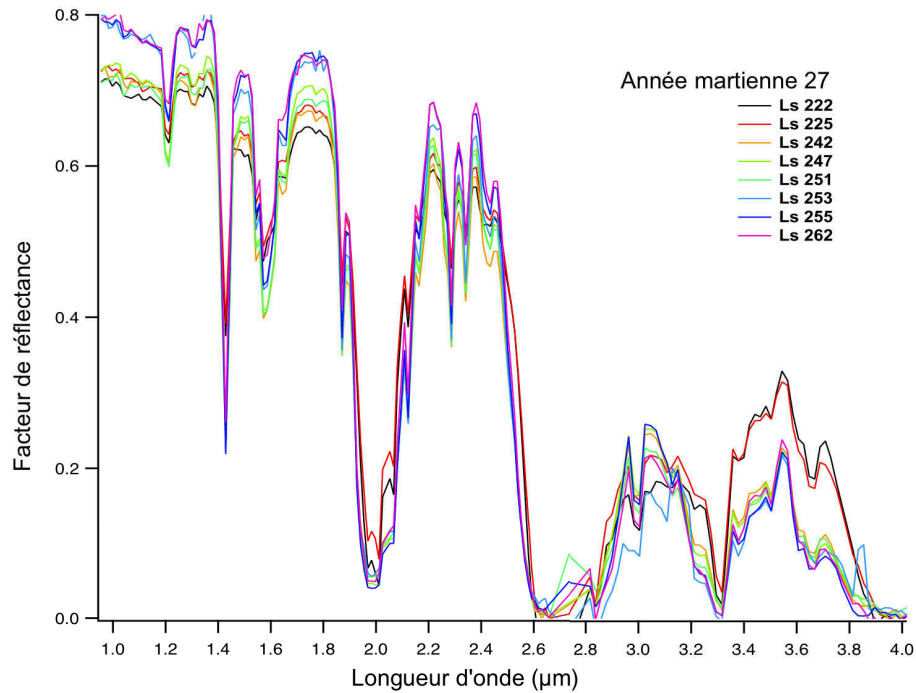


FIGURE 4.4 – Exemples de spectres en réflectances des condensats saisonniers. A : spectres de différentes régions de la couche saisonnière Sud (cf. Langevin *et al.*, 2006, spectres OMEGA/MEx corrigés des effets de l'atmosphère et des aérosols). Le spectre **b** correspond à de la glace CO_2 à plus gros grains que **a**, d'où ses bandes d'absorption plus profondes que **a**; **c** montre une forte signature de H_2O ; **d** est acquis dans la région cryptique et ne montre pas les signatures de H_2O et CO_2 des autres acquisitions; enfin, le spectre vert est assimilé à un spectre de slab au milieu de l'hiver, en bordure des condensats (latitude 59°S , $L_s=142^\circ$). B : évolution temporelle des dépôts saisonniers Sud, dans la partie "brillante" de la couche de dépôts saisonniers (mesures OMEGA/MEx, correction atmosphérique mais pas photométrique).

4.2.4 Modélisation avec Spectrimag

Il est possible de simuler des spectres en réflectance à partir de calculs de transfert radiatif : la modélisation des spectres en réflectance est un outil moderne qui facilite l'interprétation des mesures orbitales en complétant les observations expérimentales. Elle permet de faire un lien entre la signature spectrale d'une surface pour des angles d'illumination et de détection données, et les propriétés physico-chimiques et structurales correspondantes (Douté, 1998 ; Douté et Schmitt, 1998).

Le transfert radiatif décrit l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière via des phénomènes de diffusion, absorption, réflexion. Il a été formalisé en une "Equation du Transfert Radiatif" (ETR, par Chandrasekhar, 1960) valable pour les milieux ténus. Ce sont les milieux pour lesquels les distances entre les grains sont largement supérieures aux longueurs d'onde du rayonnement, comme c'est le cas pour les atmosphères. L'ETR est applicable aux interactions entre la lumière et les surfaces planétaires, denses, à certaines conditions. De nombreux paramètres supplémentaires sont à prendre en compte pour ces interactions, tels la texture, le type de mélange granulaire éventuel, la rugosité de surface, des effets liés à la géométrie d'observation, etc. Autant de variables ajoutées à l'ETR pour la rendre plus réaliste. Une des stratégies possibles pour l'application aux milieux compacts granulaires est une approche semi-empirique de l'ETR.

Le modèle de transfert radiatif Spectrimag (Douté et Schmitt., 1998) est ici utilisé. Il a été développé spécialement pour les surfaces planétaires : granulaires plus ou moins compactes, éventuellement stratifiées et avec des tailles de grains supérieures aux longueurs d'onde considérées, Spectrimag simule les spectres en réflectance à haute résolution spectrale à partir des angles d'incidence et d'observation, les constantes optiques des composés, leurs proportions, les tailles de grains associées. La compacité, le type de mélange (intime, stratifié, géographique sub-pixel), l'anisotropie de diffusion sont parmi les autres variables paramétrables. Ensuite, une convolution à la résolution spectrale souhaitée permet d'obtenir des spectres comparables aux données de spectromètres-imageurs tels que CRISM ou OMEGA en orbite autour de Mars. Sur la base de ces comparaisons on peut alors interpréter les observations martiennes vis-à-vis de chacun des paramètres pris en compte dans le modèle. Une limitation de ce modèle est la prise en compte des particules de glace H_2O et de poussières comme diffuseurs, mais pas des interfaces des grains de glace de CO_2 (or il y a une variation faible mais efficace de l'indice optique réel à cette interface, les facettes pourraient avoir des propriétés réfléchissantes non négligeables).

4.2.5 Ce que les spectres nous apprennent

Divers paramètres influencent les spectres mesurés, par la valeur de réflectance du continuum ou par la force de certaines bandes d'absorption. Les intensités d'absorption dépendent fortement de la longueur de parcours des photons à l'intérieur des couches superficielles de la surface. Cette longueur est liée à la distance moyenne entre les interfaces (faces de cristaux, fractures) et à la densité des particules diffusantes (par exemple des inclusions de poussières) à l'intérieur de la glace. Les forces de bandes observées dans des dépôts de CO_2 peuvent alors fournir une information sur la texture et la contamination en poussières ou en cristaux de glace H_2O .

Les spectres expérimentaux acquis dans le proche-IR par Kieffer (1968) ont été parmi les premiers à montrer les influences très importantes de ces paramètres. Les échantillons mesurés étaient alors des glaces de H_2O et/ou CO_2 , de compositions différentes et tailles de grains variables, formés dans le but de reproduire les condensats martiens. Ses résultats montrent que la taille de grain a un effet très fort sur la signature spectrale des glaces, la réflectance

globale étant largement diminuée avec des grains grossiers par rapport à des grains fins. Aussi, le recouvrement de glace d'eau par de la glace CO₂ diminue l'absorption, la différence est particulièrement visible entre 2 et 2,7 μm . En outre, le spectre de glace carbonique est visiblement plus sensible à la taille de grain qu'à la part de H₂O en mélange (Kieffer, 1968). Plus largement, les variables les plus importantes qui contrôlent les propriétés radiatives du CO₂ sont la taille de grain et la contamination, tandis que l'angle solaire zénithal et l'épaisseur de la couche de neige sont de moindre importance (Warren *et al.*, 1990).

La modélisation permet de simuler précisément les influences de divers paramètres sur chacune des bandes d'absorptions. Les Figures 4.5 et 4.6 présentent des simulations spectrales de glaces de CO₂ et/ou H₂O. La première a pour variable la taille de grain optique, la seconde montre l'influence de la glace d'eau par rapport à une couche de glace CO₂ dans diverses conditions de mélange. Elle met en évidence les influences relatives des étendues spatiales, compositions et épaisseurs sur le rayonnement réfléchi par les condensats modélisés.

Les acquisitions spectrales sur Mars peuvent donc fournir de précieuses informations sur les modes de coexistence à la surface entre glaces de CO₂ et H₂O et poussière (géographique ou granulaire) ainsi que leurs abondances relatives. Douté *et al.* (2007) ont utilisé les données spectrales proche-infrarouge de OMEGA pour aller plus loin concernant la nature et la composition des terrains glacés du pôle sud à la fin de l'été. Des variations de H₂O et de poussière dans la glace de CO₂ ont ainsi été révélées avec des quantités allant de 200 à 1400 ppm. Par la suite un intervalle plus réduit a été estimé, de 300 à 1000 ppm (Bernard-Michel *et al.*, 2009). Les cartes spectroscopiques montrent des variations régionales des contaminations par H₂O ou par la poussière. Différents états de densification des glaces de CO₂ peuvent également être observés, le libre parcours moyen des photons dans la glace étant environ 5 cm en moyenne, avec des variations de $\pm 50\%$ (Bernard-Michel *et al.*, 2009). Les mélanges homogènes granulaires de poussière et de glace fournissent le meilleur ajustement avec les spectres OMEGA, même si des structures plus complexes comme de la stratification verticale semblent nécessaires dans certains cas (Douté *et al.*, 2007).

Les mesures des spectro-imageurs martiens permettent une estimation de l'abondance et les caractéristiques physiques de H₂O et CO₂ en fonction du temps et de l'espace (Douté *et al.*, 2007). Ces instruments permettent également de déterminer la variabilité temporelle de ces glaces (Langevin *et al.*, 2005, Langevin *et al.*, 2007, Cull *et al.*, 2010, Appéré *et al.*, 2011), et d'étudier les phénomènes microphysiques qui affectent les volatiles, comme la condensation (Schmitt *et al.*, 2009), le métamorphisme (Eluszkiewicz, 1993) et la sublimation (Schmitt *et al.*, 2005, Schmidt *et al.*, 2010, Appéré *et al.*, 2011).

4.3 Utilisation expérimentale de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie infrarouge vient d'être définie et présentée dans son utilisation pour la caractérisation in-situ des condensats martiens. Cette section présente maintenant l'application de cette méthode à la démarche expérimentale de cette thèse, en décrivant l'instrument de mesure spectrale utilisé puis en le soumettant à des tests techniques (relatifs à l'influence des géométries et des matériaux du montage CarboNIR) et préliminaires (caractérisation spectrale de glaces hors montage CarboNIR).

4.3.1 Le spectrogonio-radiomètre

Principe

Le spectrogonio-radiomètre, ou spectrophoto-goniomètre, est un système opto- mécanique permettant de mesurer la réflectance bidirectionnelle de surfaces compactes granulaires sous

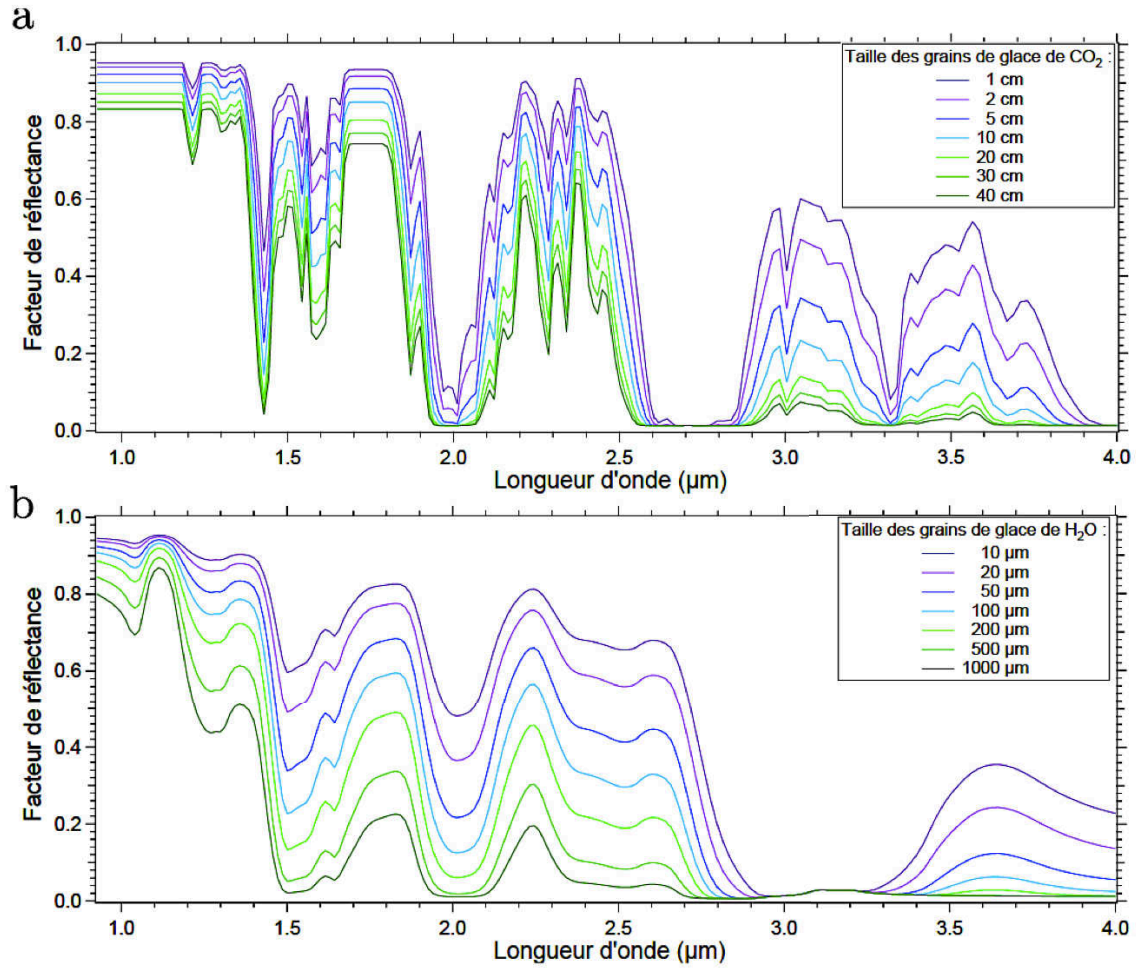


FIGURE 4.5 – Modélisation de spectres en réflectance de glaces de CO₂ et H₂O pour différentes tailles de grain. Modélisation avec Spectrimag pour la configuration ($\Theta_i=60^\circ$; $\Theta_{obs}=0^\circ$). Issu de Appéré (2012).

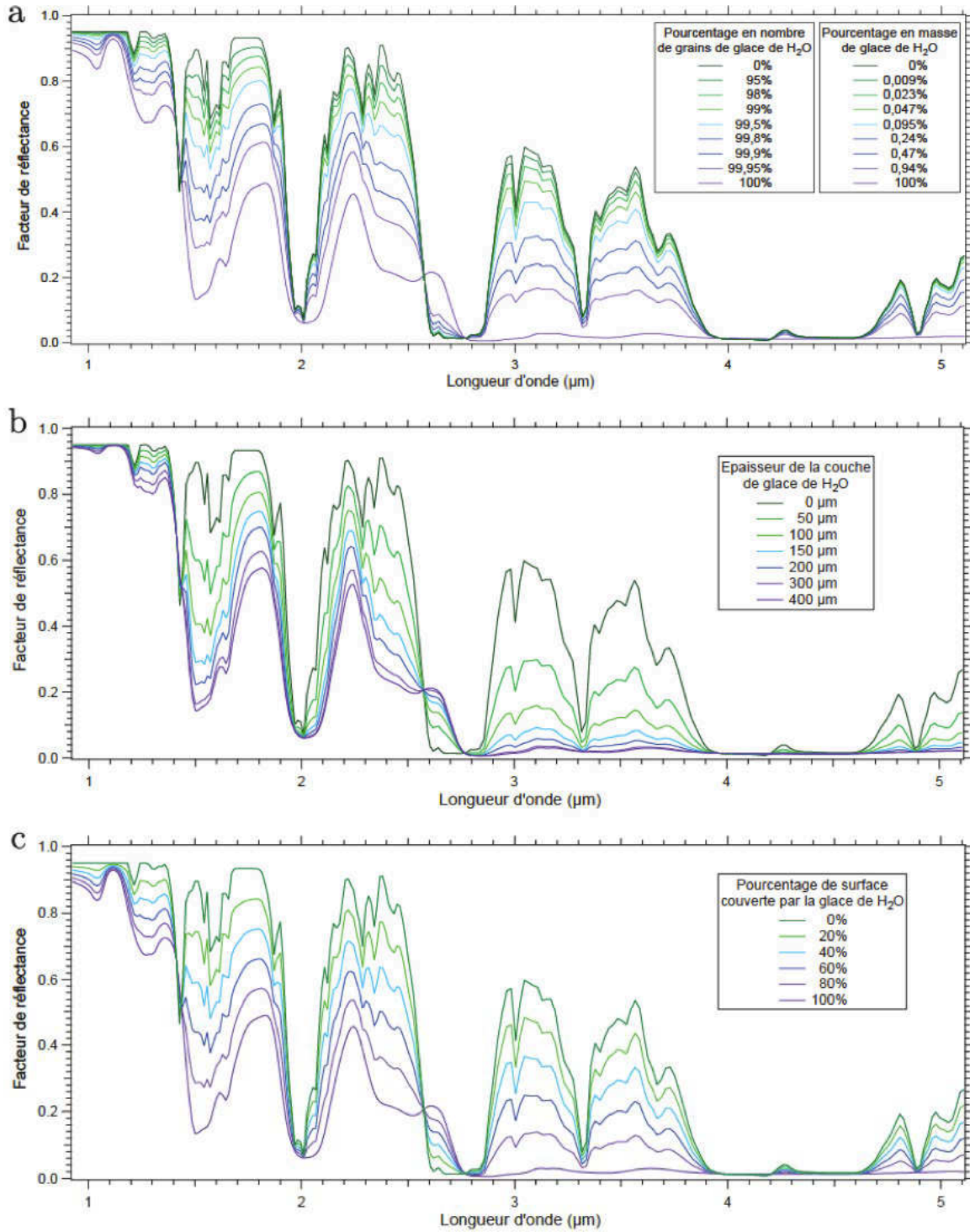


FIGURE 4.6 – Modélisation de spectres en réflectance de mélanges de glaces de CO₂ et H₂O. Modélisation avec Spectrimag pour la configuration ($\Theta_i=60^\circ$; $\Theta_{obs}=0^\circ$). Les tailles de grains sont 1 cm pour la glace de CO₂ et 200 μm pour la glace de H₂O. Les configurations de mélanges simulées sont : mélange intime granulaire (a), mélange stratifié avec une couche de glace de H₂O sur une couche de glace de CO₂ (b) et mélange géographique subpixel (c). Issu de Appéré (2012).

différents angles. Les spectres en réflectance diffuse obtenus sont une signature des matériaux étudiés. Ils sont également des données de référence pour améliorer la modélisation du transfert radiatif et interpréter les observations satellitaires. La goniométrie consiste en l'acquisition de mesures sous différents angles, son intérêt réside dans le fait que toutes les surfaces naturelles diffusent la lumière de façon plus ou moins anisotrope contrairement au cas idéal de la surface lambertienne. Le principe du spectrogonio-radiomètre est ainsi d'envoyer un éclairage monochromatique et de détecter le flux réfléchi par diffusion par l'échantillon, pour des angles d'éclairage et d'observation choisis.

Le spectrogonio-radiomètre de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble couvre les gammes UV-visible-proche IR. Les caractéristiques techniques ci-dessous sont extraites de Bonnefoy (2001), Bonnefoy *et al.* (2000) et Brissaud *et al.* (2004). Un schéma de cet instrument est présenté en Figure 4.7.

Fonctionnement

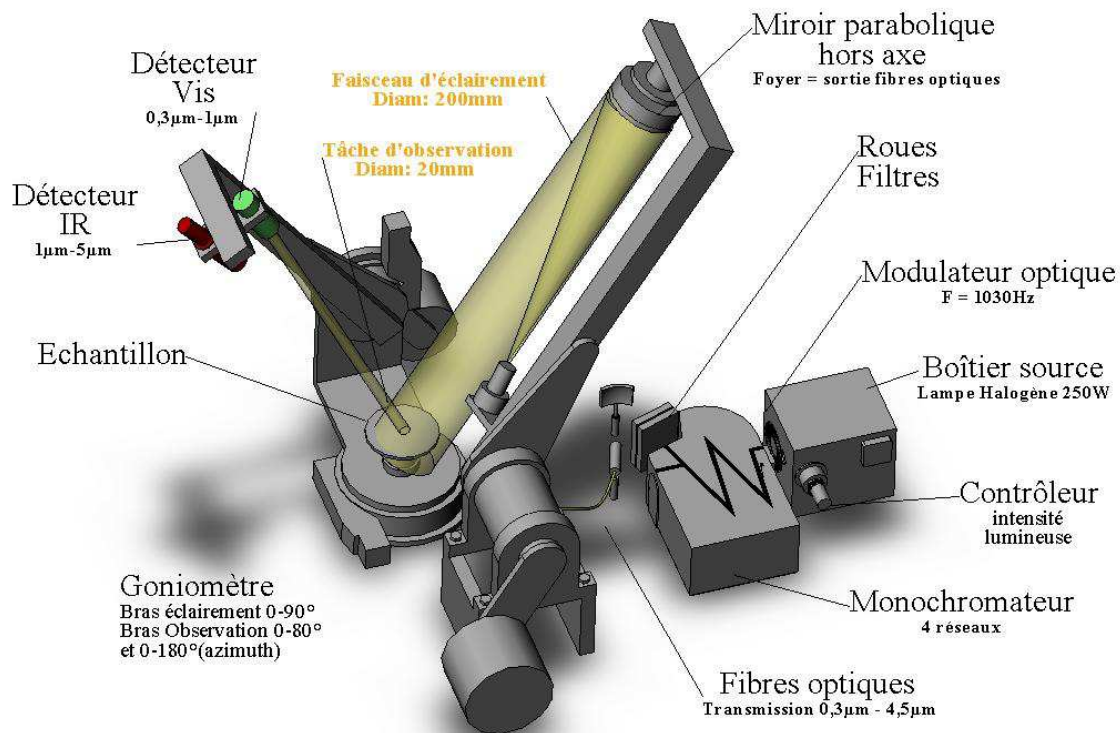


FIGURE 4.7 – Schéma du spectrogonio-radiomètre utilisé pour les mesures spectrales.

La première partie de l'instrument est celle qui permet l'éclairage avec une longueur d'onde sélectionnée, de 0,3 à 5 µm. Cette dernière est obtenue grâce au couplage d'une source lumineuse (une ampoule quartz tungstène halogène de 250 W) d'intensité contrôlée, un monochromateur, des miroirs et d'un faisceau de fibres optiques. Entre la source et le monochromateur la lumière est optiquement modulée par un "chopper" motorisé ; la modulation optique

trouve sa raison d'être dans l'utilisation d'une détection synchrone. La sortie du faisceau de fibres optiques est placée au point focal du miroir d'éclairement. Ce réflecteur parabolique de 200 mm de diamètre (focale 750 mm, hors-axe de 10°) éclaire alors l'échantillon de manière collimatée. La quantité de photons reçus en un point de la surface mesurée varie avec le cosinus de l'angle d'éclairement.

Ce miroir est à l'extrémité d'un bras, tandis que deux détecteurs sont à l'extrémité d'un autre bras. Ces bras motorisés et un système rotatif à la base constituent la partie "goniomètre" de l'instrument. Ils permettent un large éventail de configurations géométriques en choisissant l'angle d'illumination, l'angle d'observation et l'angle azimutal.

La troisième partie est l'optique de détection. Deux détecteurs photovoltaïques (un pour le visible, l'autre pour l'infrarouge) collectent les signaux lumineux réfléchis par l'échantillon et les convertissent en signal électrique. La zone d'observation définie initialement est une tache de 20 mm de diamètre au nadir. Il est à noter que les taches d'éclairement et d'observation sont circulaires au nadir mais elliptiques en géométrie oblique. Le spectrogonio-radiomètre du laboratoire a été conçu pour que l'ellipse d'observation soit toujours comprise dans l'ellipse d'éclairement. Le signal détecté est converti en tension, amplifié, démodulé (en effet le procédé de détection synchrone associé à la modulation optique du signal à l'entrée du spectrogonio-radiomètre limite fortement les flux parasites tels l'émission thermique ambiante qui pollue la gamme infrarouge).

L'instrument est couplé à un système informatique de pilotage-acquisition pour le lancement facilité de mesures via un logiciel de pilotage automatisé. Un autre logiciel, indépendant, permet le traitement des données pour obtenir un spectre en réflectance (Pommerol, 2009). Il effectue le traitement du spectre brut détecté par rapport à des références (deux références possibles pour couvrir la gamme spectrale étudiée).

Les paramètres d'acquisition du spectrogonio-radiomètre utilisés dans mes mesures sont reportés dans le tableau 4.1 : résolution spectrale, pas d'acquisition et sensibilité, fonctions de la gamme spectrale. Le pas rend compte du fait que le logiciel d'acquisition renvoie une valeur tous les $0,02 \mu\text{m}$, chaque valeur étant la moyenne d'une dizaine de mesures. La sensibilité, en millivolts par nanoampère, correspond au calibre de l'amplificateur utilisé pour la détection synchrone. Elle est ajustée en fonction de la quantité de flux atteignant le détecteur en fonction de la gamme spectrale, en l'occurrence le maximum de signal se situant vers 960 nm. Ces paramètres par défaut sont les plus proches possibles de ceux du spectro-imageur OMEGA/Mars Express, pour optimiser les comparaisons entre les données acquises in-situ par satellites et celles d'analogues mesurés en laboratoire.

| Longueur d'onde (nm) | Résolution (nm) | Pas (nm) | Sensibilité (mV/nA) |
|-------------------------|--------------------|-------------|----------------------------------|
| 600-700 | 5 | 20 | 50 |
| 700-1600 | 10 | 20 | 50 puis 100 à partir de 720 nm |
| 1600-3000 | 19 | 20 | 100 puis 200 à partir de 1030 nm |
| 3000-4000 | 39 | 20 | 200 |

TABLE 4.1 – Paramètres d'acquisition par défaut du spectrogonio-radiomètre en fonction des longueurs d'ondes.

4.3.2 Tests spectraux de CarboNIR

Nous présentons ici les résultats préliminaires de l'utilisation du spectrogonio-radiomètre, d'une part avec le montage expérimental CarboNIR présenté au chapitre précédent, d'autre

part sur un échantillon de glaces de CO_2 et H_2O . Les tests spectraux permettent de définir les possibilités et limites de la configuration du dispositif qui sera par la suite utilisé pour l'analyse d'échantillons.

Contexte expérimental d'acquisition spectrale

Dans le cadre de cette thèse, l'analyse d'échantillons de glaces s'est généralement concentrée sur les gammes du visible et du proche-infrarouge, entre 1 et 4 μm . Les configurations géométriques possibles étaient limitées avec CarboNIR, dépendant lui-même des caractéristiques techniques du spectrogonio-radiomètre (cf. 3.1.1). Il a entre autres été nécessaire d'utiliser des angles de phase relativement petits pour être compatibles avec l'étroite ouverture du couvercle de la cellule mais suffisamment grands pour éviter la perturbation photométrique qu'entraîne l'ombre portée des détecteurs sur l'échantillon quand le bras d'observation est trop proche du bras d'éclairement.

Le spectrogonio-radiomètre, et par conséquent CarboNIR, sont situés dans une chambre froide. Plusieurs mesures spectrales ont été acquises lorsque celle-ci était en marche, ce qui a un avantage double car d'une part les spectres sont moins "pollués" par l'eau atmosphérique (par condensation sur des points froids de la chambre froide la quantité de vapeur d'eau dans l'air, et donc entre la source, le détecteur et l'échantillon, diminue), d'autre part le maintien d'une température constante de la chaîne optique et électronique atténue les dérives photométriques. En effet divers éléments du système optique sont sensibles aux changements de température, provoquant une dérive d'environ 0,025 % par kelvin (Bonney, 2001). Aussi, la basse température réduit le fond thermique sur le détecteur, ce qui améliore le rapport de signal sur bruit. Toutefois, les contraintes techniques n'ont pas toujours permis le fonctionnement de la chambre froide lors des mesures.

Cible utilisée

La plupart des tests spectraux a été effectuée en mesurant à l'aide du spectrogonio-radiomètre le signal réfléchi par un Spectralon[®] placé à l'intérieur du montage CarboNIR. Le Spectralon est un fluoropolymère fournissant une réflectance diffuse stable et extrêmement forte dans l'ultraviolet, le visible ou le proche infrarouge. En plus d'être thermiquement stable, il offre l'avantage d'un comportement fortement lambertien (réflexion diffuse peu dépendante des géométries d'illumination et d'observation). Il est décliné en une gamme de standards de calibration pour de nombreux instruments de spectroscopie dans l'ultraviolet, le visible ou le proche infrarouge. Par le passé, la réponse photométrique de ce Spectralon a été étalonnée avec ce spectrogonio-radiomètre par Bonney (2001). Les résultats montrent que l'hypothèse lambertienne est tout à fait acceptable pour des angles jusqu'à une cinquantaine de degrés (cf. Figure 4.8). Le modèle choisi (de la marque Labsphere) réfléchit 99% de la lumière entre 250 et 2500 nm et se présente sous la forme d'un disque de diamètre 5 cm (épaisseur 1 cm) pouvant être posé au fond de la cellule en cuivre. Le Spectralon n'a pas seulement été utilisé pour les tests spectraux : pour l'ensemble des expériences ultérieures il a été la référence nécessaire pour obtenir la réflectance à partir des signaux bruts réfléchis par l'échantillon.

Transmission du signal par les vitres en saphir

Avec le spectrogonio-radiomètre, le signal émis à une longueur d'onde par la fibre optique est réfléchi par le miroir et traverse la vitre en saphir de l'enceinte et celle de la cellule pour atteindre la surface de l'échantillon. Le rayonnement diffusé par la surface doit à son tour traverser ces deux vitres pour atteindre le détecteur. Un même rayonnement de mesure est donc confronté à quatre reprises aux propriétés de réflexion et transmission du saphir.

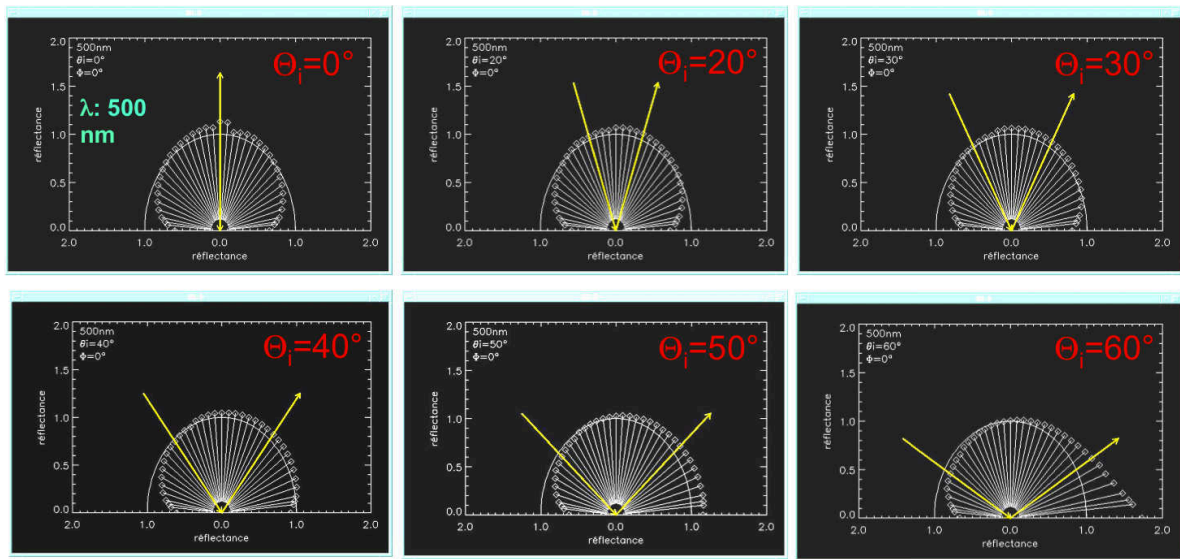


FIGURE 4.8 – Représentation en coordonnées polaires de BRDF de surface Spectralon, à une longueur donnée ($\lambda=500$ nm). Les flèches jaunes indiquent la direction d'incidence et celle de la réflexion spéculaire associée. Le demi-cercle blanc montre le profil qui serait obtenu avec une surface lambertienne, il repère la position du facteur de réflectance unité. Les résultats aux angles d'incidence les plus forts montrent un léger phénomène de diffusion vers l'avant. D'après Bonnefoy, 2001.

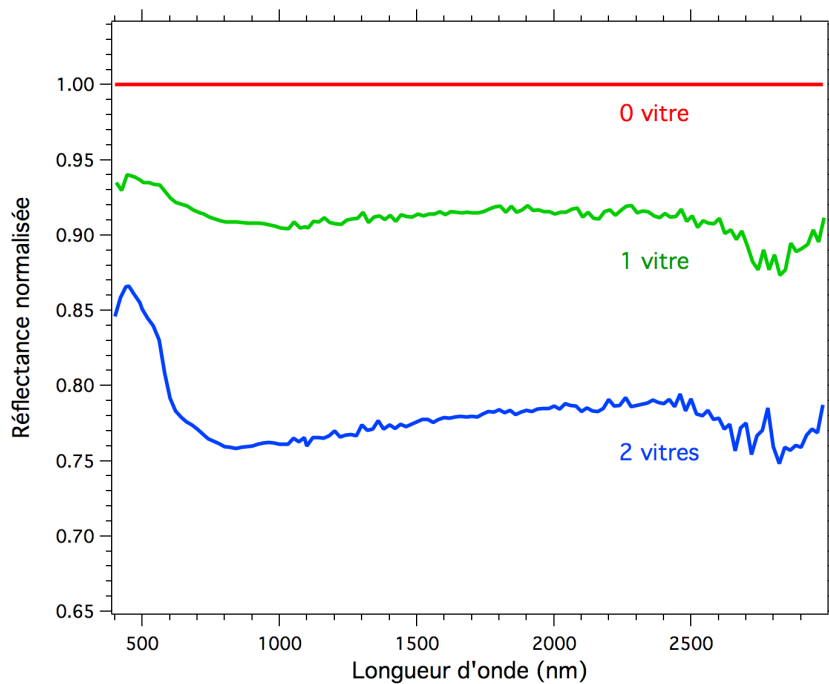


FIGURE 4.9 – Quantité relative de signal détectée selon le nombre de vitres en saphir entre le spectromètre et la cible selon la longueur d'onde. Spectres de Spectralon placé au fond de la cellule environnementale mesuré aux angles (8° ; -16°), réalisés avec aucune vitre, une vitre (couvercle de la cellule) et deux vitres (couvercles de cellule et enceinte) en saphir dans le montage, et normalisés par rapport aux valeurs sans vitre. Les oscillations au-delà de 2500 nm sont causées par des fluctuations de la vapeur d'eau.

Des tests spectraux ont été réalisés pour s'assurer que ce nombre de réflexions n'entraîne pas une perte de signal trop importante jusqu'au détecteur. Les spectres normalisés (cf Figure 4.9), signaux de détection bruts divisés par celui obtenu sans vitre, montrent que les deux vitres en saphir entraînent une perte d'intensité détectée inférieure à 25% dans le proche infra-rouge. La quantité de signal reste donc satisfaisante pour acquérir des spectres en réflectance avec cette configuration.

D'autre part, des acquisitions à température ambiante et à température cryogénique n'ont pas montré de modification des propriétés de transmission du saphir selon la température pour les gammes considérées. La température imposée au montage, susceptible de varier d'une expérience à l'autre, n'est donc pas un paramètre limitant la possibilité de comparer les spectres acquis.

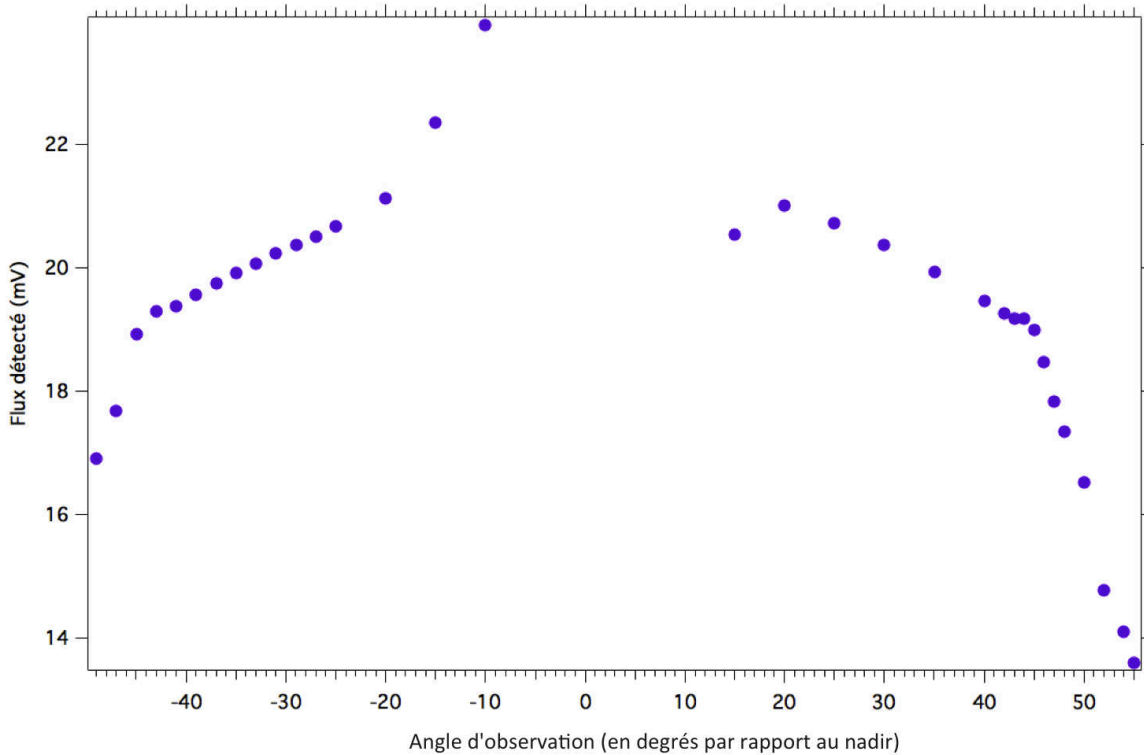


FIGURE 4.10 – Variations d'intensité du signal détecté selon l'angle d'observation. Mesure de flux au niveau du détecteur ; la surface analysée est éclairée au nadir ($\Theta_i=0^\circ$) à travers deux vitres en saphir du montage expérimental. A faible angle de phase, alors que pour $\Theta_{obs} < -15^\circ$ le flux détecté est très fort à cause d'effets de réflexion sur la vitre supérieure, le point de mesure à $+15^\circ$ indique une faible valeur de flux à cause d'une ombre portée causée par le détecteur du spectrogonio-radiomètre.

Flux détecté selon les angles de mesure

Tous les angles de phases ne peuvent être couverts pour les mesures spectrales. Nous avons en effet déjà vu que les bras du spectrogonio-radiomètre imposent un angle de phase minimal. A cette contrainte mécanique vient s'ajouter celle de la configuration du montage via les diamètres d'ouverture de l'enceinte et de la cellule et la profondeur de la cellule. Aussi, des phénomènes optiques de réflexions spéculaires (pics d'intensité avec une ou deux fenêtres

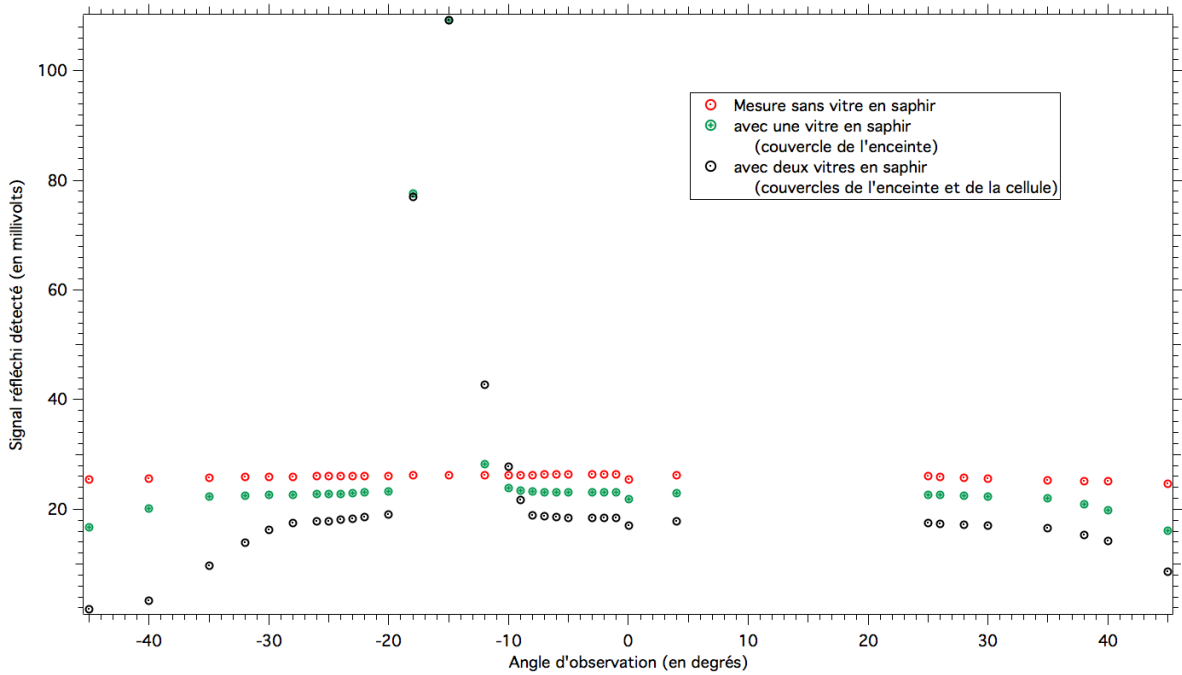


FIGURE 4.11 – Intensité du signal détecté selon l’angle d’observation, pour 0, 1 et 2 vitres traversées. L’éclairage incident est fixé à 15° par rapport au nadir. Les fortes valeurs de signal mesuré autour de -15° d’observation correspondent à des réflexions spéculaires sur les vitres. Les angles d’observation autour de $+15^\circ$ ne sont pas utilisables car ils correspondent à de faibles angles de phase pour lesquels les détecteurs se positionnent devant le miroir d’éclairage. La baisse de signal aux angles d’observation supérieurs à 40° et inférieurs à -40° est due à la bride métallique de couvercle qui entoure la vitre et diminue l’ouverture de la cellule.

avec des valeurs d’angles telles que $\theta_{obs} \simeq -\theta_i$) viennent limiter la gamme de configurations géométriques possibles pour l’étude de réflectance diffuse.

La Figure 4.10 met en évidence ces contraintes mécaniques et optiques pour un éclairage au nadir d’un échantillon placé au fond de la cellule. Ce graphique montre la quantité de signal détecté, avec une longueur d’onde fixée à 1880 nm, pour différents angles d’observation. Il apparaît que pour un éclairage vertical les angles de phase inférieurs à 20° ne doivent pas être utilisés (ombre et spéculaire) de même que ceux supérieurs à 45° . Dans les intervalles d’angles d’observation $[-20^\circ ; -45^\circ]$ et $[20^\circ ; 45^\circ]$ le flux détecté diminue linéairement à mesure qu’on s’éloigne du nadir. Cette décroissance est de 7% environ sur tout un intervalle. Ces effets sont également observés pour les angles d’éclairement non nul (cf. Figure 4.11), avec toujours une décroissance relative de flux détecté inférieure à 7%). Cette Figure 4.11 montre l’influence de l’angle d’observation sur le flux détecté pour un éclairage à 15° , et cela en fonction également du nombre de vitres sur le trajet optique de la mesure. Ce graphique permet de repérer trois intervalles d’angles d’observations pour lesquels l’intensité reçue, avec deux vitres et pour un éclairage à 15° , est constante et satisfaisante : ces intervalles couvrent grosso-modo une dizaine de degrés chacun. Il apparaît que les réflexions spéculaires sont similaires en intensité avec une et deux vitres. Aussi, une valeur de détection à l’angle d’observation 0° apparaît particulièrement faible par rapport aux points voisins, et ceci pour les trois courbes. Cette observation répétée n’a pas pu être expliquée, a priori aucun élément du spectrogonio-radiomètre ne vient écranter le signal dans cette configuration.

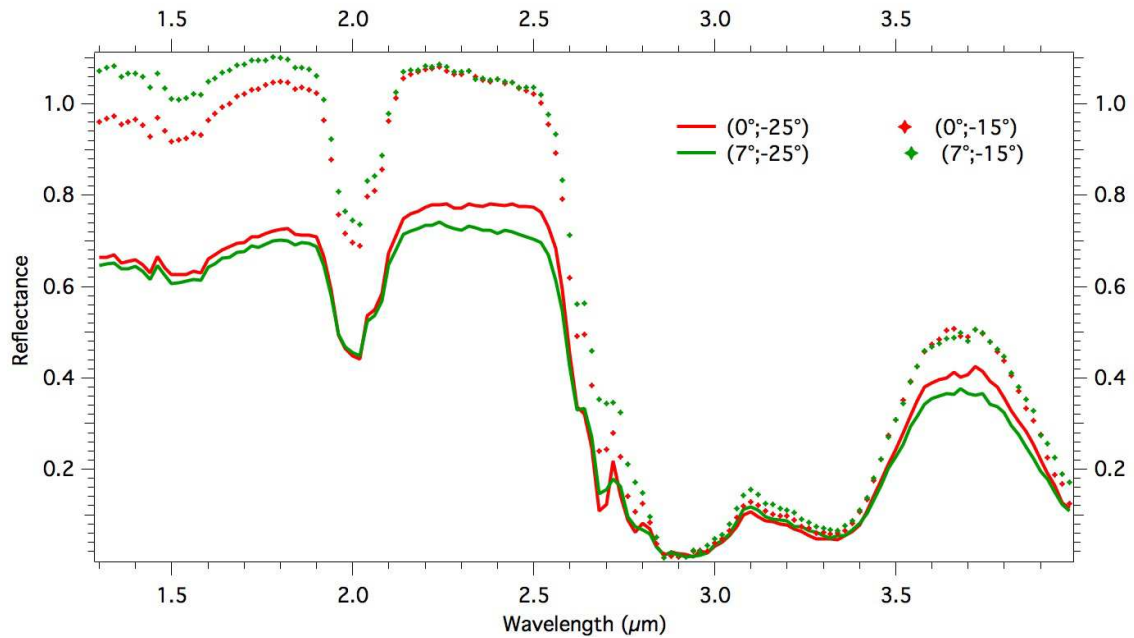


FIGURE 4.12 – Influence des angles de mesure sur la réflectance spectrale de neige de CO_2 . Réflectance spectrale pour différents angles d'incidence et d'observation. La mesure est effectuée avec les deux vitres en saphir du montage. La notation en légende désigne $(\Theta_i ; \Theta_{obs})$.

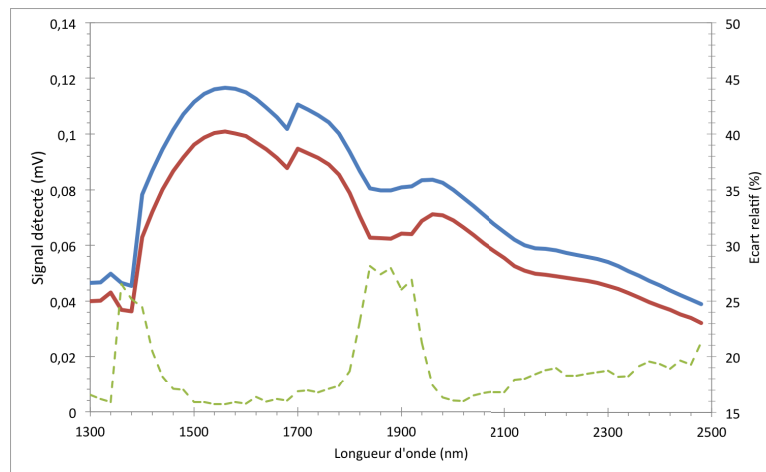


FIGURE 4.13 – Intensité du signal détecté selon la hauteur de la surface mesurée. Signal brut enregistré avec un Spectralon placé en haut (courbe bleue) puis en bas (courbe rouge) dans la cellule, soit une différence de hauteur de 5 cm environ. L'écart relatif des deux spectres est représenté par des pointillés verts, il s'échelonne entre 15 et 30% selon la longueur d'onde dans le proche-infrarouge (les pics peuvent être liés à des variations de quantité d'eau atmosphérique entre les mesures).

Les tests spectraux sur de la neige de CO₂ montrent que l'amplitude absolue du signal dépend beaucoup de l'angle d'observation, et moins de celui d'incidence (cf. Figure 4.12). Il y a clairement plus de flux reçu et un meilleur signal à faible angle d'observation. On peut noter enfin que les configurations géométriques de mesure utilisables d'après ces tests (angles d'incidence et d'observation compris entre -40 et +40 °), s'intègrent tout à fait dans la gamme d'angles pour lesquels le Spectralon a un comportement lambertien (Bonnefoy, 2001).

Influence de la hauteur de la surface

Le montage CarboNIR a été réalisé pour que la position optimale de l'échantillon pour les mesures spectrales soit au sommet de la cellule. Pour les échantillons ne remplissant pas complètement la cellule, la baisse de hauteur de leur surface (jusqu'à 6 cm maximum) se traduit par un décentrage de la tâche d'observation. Ce décalage de position est d'autant plus important à grands angles d'éclairement, et a plus de risque d'observer la paroi en cuivre quand l'échantillon est bas dans la cellule.

Ces considérations géométriques sont illustrées dans la Figure 4.13. Elle présente les signaux spectraux bruts mesurés entre 1300 et 2500 nm avec un Spectralon placé au fond de la cellule d'une part, et 5 cm plus haut (soit presque au niveau du couvercle de la cellule) d'autre part. Il semble qu'une partie de la variation de signal détecté selon la hauteur dépende de la longueur d'onde (très probablement dû à l'absorption par de l'eau, vapeur ou condensée). D'un point de vue général le signal détecté de la cible "basse" est 15 à 20% moins intense que celui de la cible surélevée. Des intervalles dans lesquelles l'écart relatif est nettement plus marqué apparaissent, jusqu'à 28% autour de 1400 nm puis entre 1850 et 1950 nm environ : ce sont des bandes d'absorption de H₂O, liées aux fluctuations de l'humidité atmosphérique. La variation dans le continuum, hors bande d'absorption de H₂O, soit 16% environ, est due à la hauteur. Pour les expériences, dans la mesure du possible le spectre de référence sera mesuré sur une cible (le Spectralon en l'occurrence) placé à une hauteur similaire à celle de la surface d'échantillon analysée.

4.3.3 Application préliminaire : spectres de condensation progressive de H₂O sur glace CO₂

Nous présentons maintenant l'essai d'utilisation du spectrogonio-radiomètre sur des glaces de CO₂ et H₂O. Alors que la section précédente s'intéressait aux performances techniques du montage CarboNIR avant la mise en place d'échantillon, il s'agit ici de tester les performances de l'instrument de mesure quant à la caractérisation spectrale d'échantillon de glace, en-dehors du cadre de CarboNIR.

Glace carbonique soumise à hydratation atmosphérique

Dans le cadre de cette expérience d'analyse spectrale préliminaire à l'utilisation de CarboNIR, j'ai mesuré l'évolution spectrale associée à la présence d'une couche d'eau condensée sur de la glace de CO₂. Pour cela, un cylindre de neige compacte de CO₂ a été formé (cf. 3.1.9) puis placé sous le spectrogonio-radiomètre. La chambre froide était en marche à -15 °C, et l'échantillon placé dans une simple boîte de plastique non recouverte. L'eau atmosphérique s'est progressivement condensée sur la surface relativement froide (-78 °C) du CO₂, sous la forme d'une couche de givre en aiguilles dendritiques de plus en plus longues. Ces filaments étaient préférentiellement orientés perpendiculairement à la surface du bloc initial.

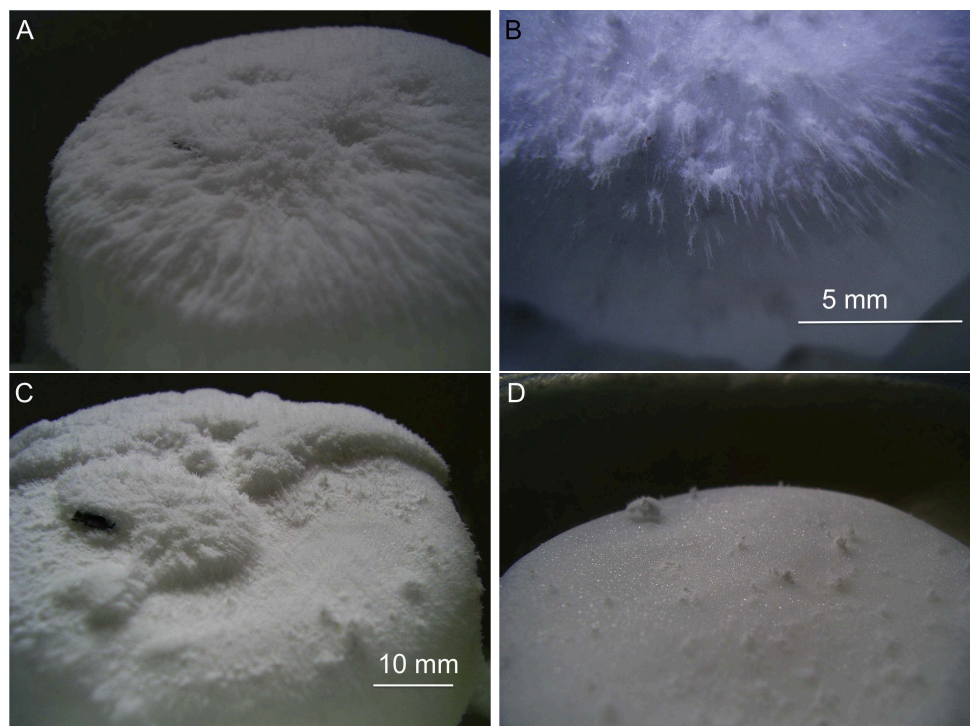


FIGURE 4.14 – Condensation d’eau atmosphérique sur un bloc de neige de CO_2 laissé à l’air ambiant. La photographie A présente la structure dendritique du givre d’eau après six heures de condensation, B en est un zoom. L’image C montre la couche superficielle d’eau largement partie après soufflage sur l’échantillon, puis totalement soufflée en D, révélant la surface du CO_2 solide plus compacte.

L’enrobage de condensat d’eau a protégé l’échantillon de neige carbonique qui n’a visiblement pas subi de diminution importante par sublimation. L’eau a permis de conserver plus longtemps la glace de CO_2 en diminuant la diffusion moléculaire possible à l’interface CO_2 -air.

Au bout de six heures, la couche de givre d’eau avait une épaisseur d’approximativement 5 mm. La couche de givre d’eau formée n’était pas solidement liée à la glace de CO_2 , s’envolant aisément sous l’action un soufflage léger. Cette faible adhérence entre couches H_2O et CO_2 peut participer à la compréhension de phénomènes observés sur Mars de disparition soudaine de glace d’eau recouvrant des dépôts saisonniers de CO_2 dans des lieux ventés (Appéré *et al.*, 2011).

Suivi spectral de la condensation

Des acquisitions spectrales ont été effectuées dans la gamme proche infrarouge, entre 1,3 et 1,7 μm (cf. Figure 4.15) et sur un intervalle plus large, de 1,50 à 2,65 μm (cf. Figure 4.16). L’avantage de l’intervalle court est que l’évolution temporelle est plus précisément suivie car la réflectance à une longueur d’onde donnée est mesurée à pas de temps moindre. Ces temps d’acquisition d’un spectre complet sont de 15 mn pour les spectres de la Figure 4.15 et 45 mn pour ceux présentés en Figure 4.16. A la fin de l’expérience, malgré une hauteur de 5 mm le givre d’eau n’était toujours pas optiquement épais à plusieurs longueurs d’onde d’absorptions importantes du CO_2 . Les spectres transcrivent la croissance du givre d’eau à travers une augmentation très progressive de l’absorption au niveau des bandes caractéristiques de l’eau

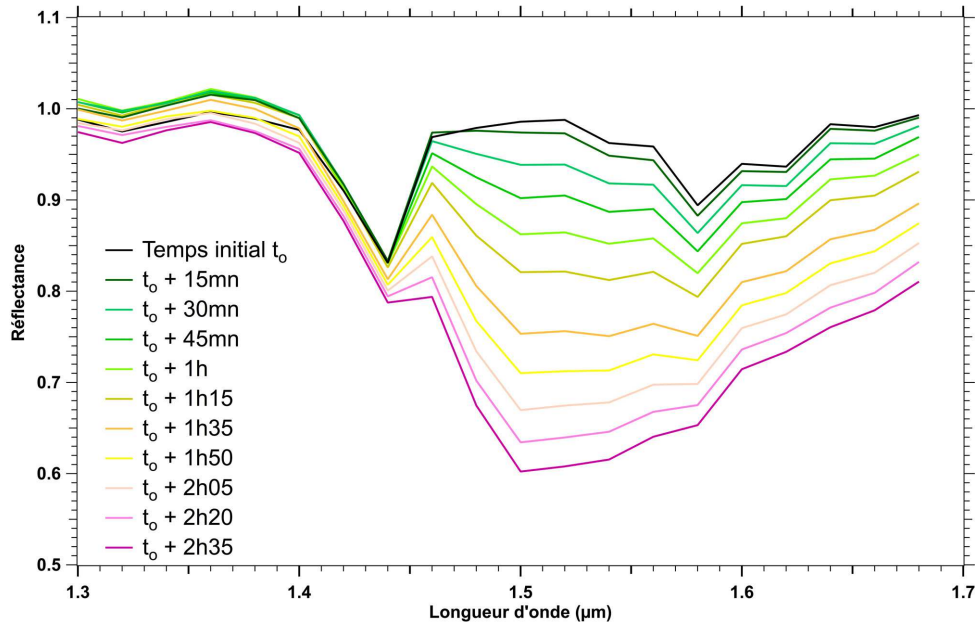


FIGURE 4.15 – Spectres de condensation progressive d'eau sur le CO_2 solide entre 1,3 et 1,7 μm . Les spectres ont été acquis à la suite les uns des autres, la durée d'acquisition de chacun est 15 mn. Mesures effectuées avec incidence nadir et observation à 30° .

solide. En particulier le creusement de la bande d'absorption à 1,5 μm est particulièrement visible et progressif dans les premières heures de condensation. Parallèlement à cette apparition et accentuation des absorptions caractéristiques de H_2O solide on assiste à une atténuation de celles du CO_2 . C'est le cas notamment de l'absorption à 1,44 μm qui est progressivement masquée puis finit par quasiment disparaître après les six heures d'expérimentation.

A partir des enregistrements spectraux représentés en Figure 4.16 les profondeurs de bandes de quelques bandes d'absorption ont été calculées pour différents temps d'évolution. Ces calculs ont été réalisés d'après la formule de Langevin *et al.* (2007) précédemment présentée dans ce chapitre. Cette formulation mathématique développée pour réduire l'effet de l'absorption atmosphérique est utilisée ici dans le but de diminuer l'effet photométrique lié à l'effondrement de l'échantillon au cours de l'expérience. Les résultats sont présentés en Figure 4.18. Les absorptions dues au CO_2 (bandes centrées autour de 1,44, 1,58 et 2,34 μm) montrent une décroissance, toutefois variable, tandis que celle de la glace d'eau à 1,5 μm indique une augmentation progressive. D'après les mesures, il est malheureusement difficile de calculer les valeurs d'une autre bande d'absorption forte pour H_2O .

Les résultats de calculs semblent montrer une augmentation plus forte de la condensation entre les temps t_5 et t_6 (soit entre 3h35 et 4h30 après le temps initial). Ceci peut être plutôt dû à un changement des propriétés de réflectance de l'échantillon, entraîné par une plus forte épaisseur optique ou une densification du couvert givré.

Simulation spectrale de la condensation

La simulation des spectres mesurés par modélisation de transfert radiatif (cf. Modélisation avec Spectrimag) a permis de déterminer les valeurs de paramètres d'évolution, tels l'épaisseur et le diamètre des grains de glace. L'évolution temporelle de ces paramètres permet de calculer une vitesse de condensation de l'eau sur la glace carbonique. Les résultats de la modélisation

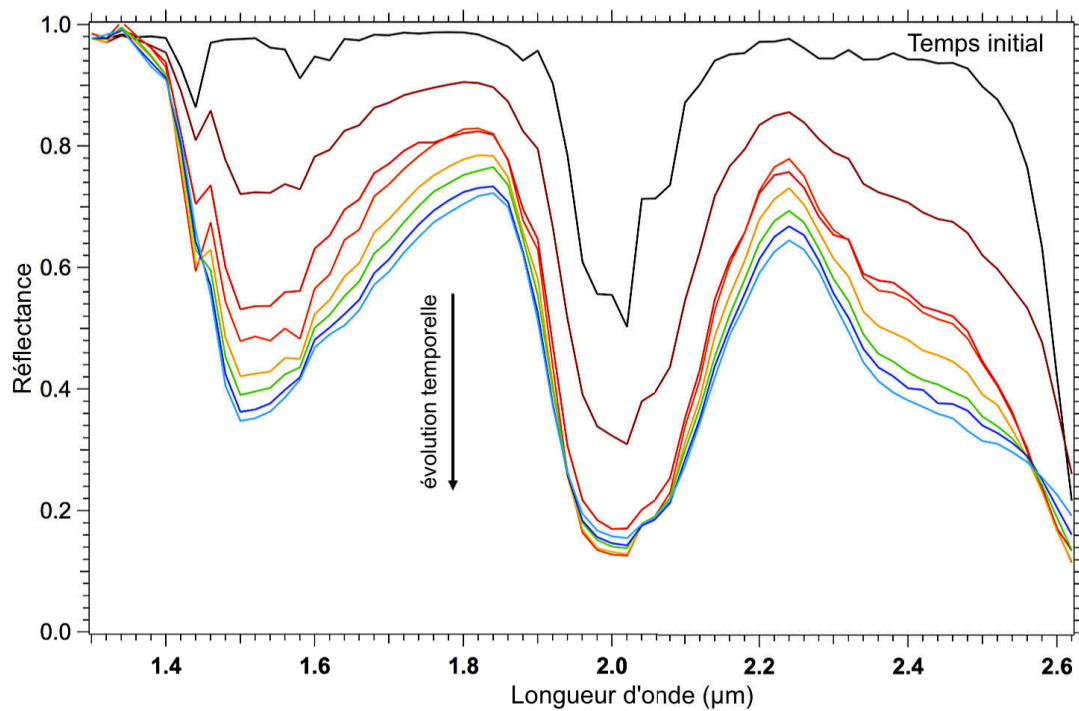


FIGURE 4.16 – Spectres de condensation progressive d'eau sur le CO_2 solide. Spectres acquis à (0° , 30°), à la suite les uns des autres ; la durée d'acquisition de chacun est 45 mn environ. Les spectres ont été multipliés par un facteur pour les normaliser à $1,3 \mu\text{m}$ afin de compenser une chute de réflectance liée à un effondrement de l'échantillon au cours de l'expérience.

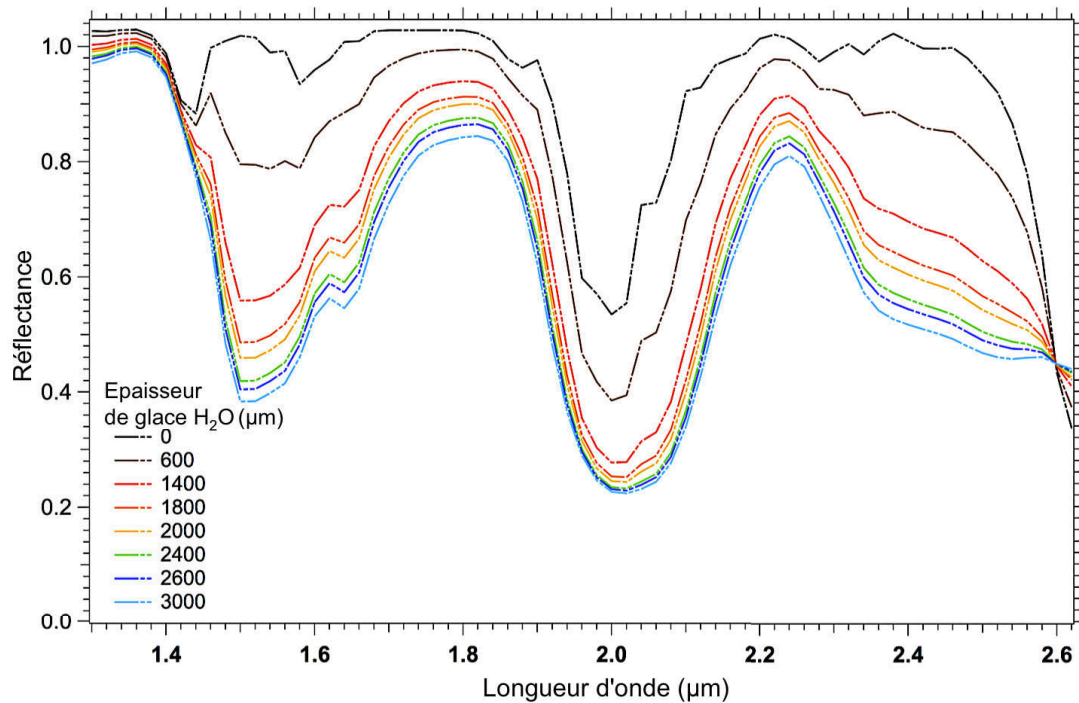


FIGURE 4.17 – Modélisation des spectres de la Figure 4.16. Paramètres utilisés : couche de neige d'eau sur une couche de neige carbonique ; grains de $350 \mu\text{m}$ pour CO_2 et $40 \mu\text{m}$ pour H_2O ; compacité 50% pour CO_2 et 10% pour H_2O ; les épaisseurs de la couche de H_2O associées à chaque courbe sont indiquées en légende sur le graphique.

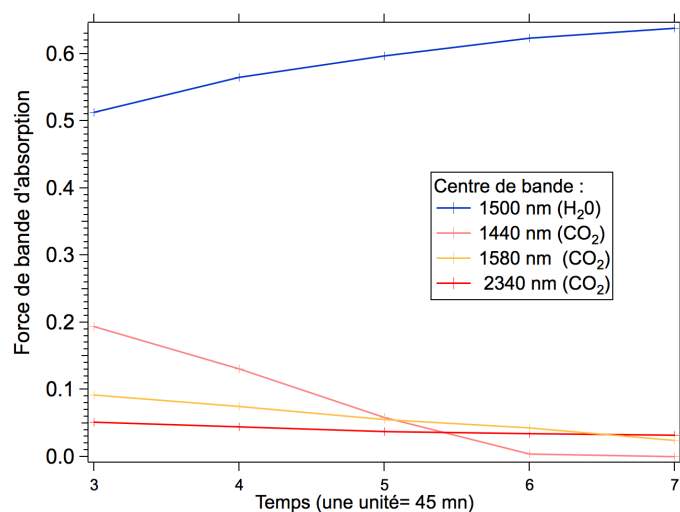


FIGURE 4.18 – Evolution temporelle des forces de bande au cours de la condensation d'eau sur la glace de CO₂. Les profondeurs d'une bande d'absorption de l'eau et de trois bandes du CO₂ sont calculées (se référer au texte pour les détails du calcul). Les abscisses indiquent les pas de temps réguliers entre les acquisitions spectrales à une même longueur d'onde; ce pas est de 45 mn, le premier temps représenté correspond à 2h15 après le temps initial.

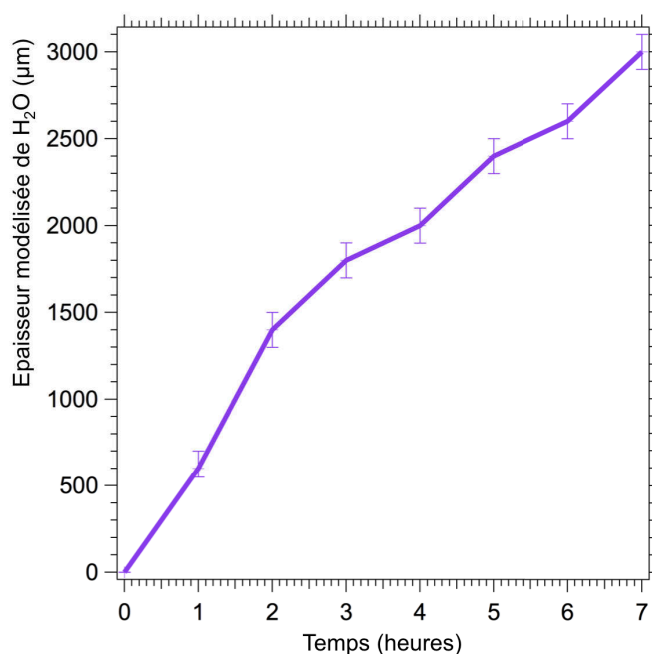


FIGURE 4.19 – Croissance de l'épaisseur modélisée de la couche superficielle de H₂O solide. Les épaisseurs sont associées aux modélisations présentées en Figure 4.17. Les barres d'erreur sur l'épaisseur sont indiquées.

ont pu être comparés à l'observation de l'échantillon pendant l'expérience, permettant de tester le modèle.

La Figure 4.17 présente les spectres simulés des acquisitions de la Figure 4.16. Ils ont été obtenus en modélisant une couche de neige H_2O pure d'épaisseur croissante, sur une couche optiquement infinie de neige CO_2 , pure elle-aussi. Les spectres modélisés sont sélectionnés pour correspondre au mieux aux spectres régulièrement acquis au cours de l'expérience. Parmi les paramètres d'entrée dans le modèle, la compacité des couches de glace (0,5 pour CO_2 , 0,1 pour H_2O) et le diamètre de grain optique de H_2O sont très peu sensibles. Le diamètre de grain de CO_2 l'est plus. Des tailles de grains de $350\text{ }\mu\text{m}$ pour CO_2 et $40\text{ }\mu\text{m}$ pour H_2O ont formé les courbes les plus ressemblantes aux spectres acquis (à 20 et 10 μm près respectivement). D'après les modélisations effectuées, l'épaisseur de la couche de givre surjacent est déterminée à 100 μm près.

La légende de la Figure 4.17 détaille les valeurs simulées de cette épaisseur d'eau condensée au cours du temps, de zéro micromètre (début de l'expérience) à trois millimètres. En augmentant cette épaisseur, la simulation reproduit le dépôt progressif de H_2O , avec une vitesse de condensation presque constante (cf. Figure 4.19). L'épaisseur finale trouvée avec Spectrimag est relativement cohérente avec l'observation. Aussi, la simulation des spectres est précise quand la couche de givre est fine (inférieure au millimètre).

Ensuite elle affiche des absorptions de bandes du CO_2 qui sont moins intenses que celles des mesures effectuées. Ce point est assurément lié à l'approximation du modèle qui considère des grains convexes globalement équants. Or, il apparaît clairement que le givre qui condense a des formes très allongées. Avec l'éclairage au nadir de la surface, soit un éclairage parallèle aux cristaux de givre en forme d'aiguilles, une partie du rayonnement incident doit pénétrer plus profondément la couche de H_2O et continuer à atteindre la couche sous-jacente de glace CO_2 malgré les quelques millimètres d'épaisseur de givre. Cela met en évidence l'importance de la texture du condensat ainsi que celle de la géométrie d'observation.

4.4 Conclusion du chapitre

Les mesures spectrales en réflectance dans l'infrarouge sont utilisées depuis plusieurs années pour l'étude de la composition et des propriétés de la surface de Mars. En particulier cette méthode est très intéressante dans les régions polaires, où se trouvent les calottes et couches de dépôts saisonniers car les glaces d'eau et de CO_2 qui les composent y révèlent des bandes d'absorption nombreuses et distinctes. La contamination en poussière peut également être renseignée sur les spectres par des modifications de réflectance dans le continuum. Les intensités de ces absorptions sont dépendantes, non linéairement, de nombreux paramètres associés aux propriétés radiatives des surfaces analysées. Parmi ces paramètres on peut citer la taille de grain optique, la forme des grains, la compacité de la surface, sa composition et le type de mélange éventuel. La configuration de mesure (angles d'éclairement et d'observation) a également une forte influence.

La modélisation par calculs de transfert radiatif permet de créer des bibliothèques de spectres pour interpréter les données acquises par les spectro-imageurs en orbite. En complément à ces outils, des mesures en laboratoire sont nécessaires pour optimiser ces modèles et par conséquent l'interprétation des observations martiennes.

Le spectrogonio-radiomètre permet l'acquisition de mesures en réflectance bidirectionnelle d'échantillons. Des essais préliminaires à son utilisation sur des analogues de condensats saisonniers ont été effectués. Ils ont permis de caractériser les contraintes techniques, notamment

géométriques, impliquées par le montage expérimental conçu dans le cadre de cette thèse (cf. Chapitre 3). Des considérations de hauteur d'échantillon dans la cellule et d'angles de mesure se sont révélées à prendre en compte pour optimiser les spectres en réflectance.

D'autre part, les mesures spectrales sur un mélange de glaces CO_2 et H_2O ont montré que le dispositif de mesure permet d'obtenir des spectres en réflectance qui traduisent fidèlement les bandes d'absorption de ces composés, et les changements de réflectance lorsque l'échantillon évolue. En outre, l'application de la modélisation à ces données spectrales temporelles a permis de quantifier la croissance d'une couche de givre d'après les spectres simulés associés ; cette quantification a montré l'efficacité de la modélisation mais également certaines de ses limites en mettant en évidence l'importance de la texture de l'échantillon ainsi que celle de la géométrie d'observation.

Avec CarboNIR, l'observation simultanée de l'aspect visuel de l'échantillon et de son spectre en réflectance fournira des données de référence. Des informations sur la texture et les caractéristiques des grains de givre, neige ou glace devraient aider à mieux interpréter les données proche-IR des satellites, notamment pour ce qui concerne l'évolution des dépôts saisonniers de Mars suivis par OMEGA ou CRISM.

Chapitre 5

Glaces de CO₂ formées par condensation directe

Dans ce chapitre sont abordés différents aspects de la condensation de CO₂ dans la cellule en y apportant un flux contrôlé de gaz. Les expériences sont menées dans le but de former un condensat de dioxyde de carbone et observer ses propriétés selon des conditions de température, de pression et de composition atmosphérique. L'adjectif *direct* est utilisé pour signifier une condensation à partir d'un apport de gaz seul, par opposition au métamorphisme induit par des processus de sublimation-recondensation et qui fait l'objet du chapitre suivant.

Une première section traite les étapes de la formation dans la cellule ne contenant que du gaz CO₂, et les propriétés de la glace compacte qui en résulte. La vitesse de croissance du slab obtenu est analysée et les caractéristiques des grains sont présentées. La deuxième section s'intéresse aux flux thermiques incidents dans la cellule. Des modélisations sont utilisées pour trouver les flux thermiques les plus influents et expliquer la forme de condensat observée. Ensuite, l'évolution de la glace soumise à différentes contraintes de variations thermiques ou de pression est présentée. Une quatrième section montre le résultat de la condensation en présence d'une fraction de gaz autres que CO₂. Enfin, la dernière présente les mesures et évolutions spectrales associées aux deux types de condensations effectuées, à savoir avec ou sans présence de gaz non-condensables dans la cellule.

5.1 Slab de CO₂ créé par apport de gaz

5.1.1 Croissance

Mise en œuvre expérimentale avec CARBON-IR

La cellule environnementale est préalablement pompée (vide moyen, pression inférieure au dixième de millibar) et amenée à température cryogénique : plusieurs valeurs ont été utilisées dans la gamme [-140 ; -110 ° C]. Du gaz CO₂ est injecté dans la cellule, d'après le schéma de montage présenté en Figure 3.17. L'arrivée du gaz s'effectue à l'aide d'un contrôleur de débit. Le ballon en verre de SERAC est utilisé comme large réservoir source afin d'assurer un débit constant sur une durée maximale. Il est régulièrement réapprovisionné en gaz. La fréquence de remplissage dépend de la pression mise dans la ballon et du débit demandé ; dans la pratique, de quelques heures à deux jours (cf. 3.2.3).

La condensation du CO₂ se produit pour ramener la pression à la valeur d'équilibre associée à la température dans la cellule. Elle se poursuit tant que du gaz est injecté. La température imposée à la cellule est un paramètre fondamental, toutefois d'autres facteurs viennent aussi influencer la répartition des isothermes dans la cellule et la condensation comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

L'évolution de la condensation est suivie visuellement, des photographies de l'intérieur de la cellule sont prises, en général au moins une fois par jour. Ce sont des vues latérales ou en plongée ; la Figure 5.1 illustre ces deux vues différentes par rapport au montage. Les valeurs de pression dans la cellule sont enregistrées par acquisition numérique, à raison de 3 à 6 points par minute selon les cas.

Choix de débit d'entrée Pour des valeurs de température et pression d'équilibre (T_{eq} , P_{eq}) données, le rapport entre volume de gaz CO₂ et son volume à l'état condensé est obtenu par la relation suivante :

$$V_{gaz} = R \frac{T_{eq}}{10^{-5} P_{eq}} \frac{\rho}{M} V_{solide} \quad (5.1)$$

(dans l'approximation d'un gaz parfait, avec T_{eq} en kelvins, P_{eq} en bars, $\rho=1562 \text{ kg.m}^{-3}$, $M=44,01 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$, $R= 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), soit

$$V_{gaz} \simeq 2,95 \frac{T_{eq}}{P_{eq}} V_{solide} \quad (5.2)$$

Pour $T=163 \text{ K}$ (correspondant à une pression d'équilibre $P_{eq}= 45 \text{ mbar}$), cela donne un rapport

$$r = \frac{V_{gaz}}{V_{solide}} \simeq 1000 \quad (5.3)$$

entre le volume de solide et le volume correspondant à l'état gazeux. Supposons un condensat en forme de disque de même surface que la cellule et d'épaisseur h : $V_{solide} = h.S$ avec $S = 50,3 \text{ cm}^2$. Avec un débit d'entrée de gaz $Q=1 \text{ sccm}$, la hauteur condensée en $\Delta T=1 \text{ jour}$ est :

$$h = \frac{Q \cdot \Delta T}{r \cdot S} \simeq 29 \text{ } \mu\text{m}. \quad (5.4)$$

Si on fait l'hypothèse (approximative) que la hauteur condensée est proportionnelle au débit, alors elle augmente de $87 \text{ } \mu\text{m}$ par jour lorsque $Q= 3 \text{ sccm}$ ou encore $174 \text{ } \mu\text{m}$ par jour pour $Q= 6 \text{ sccm}$. Dans un premier temps la valeur choisie est 3 sccm , puis 6 sccm est préférée pour

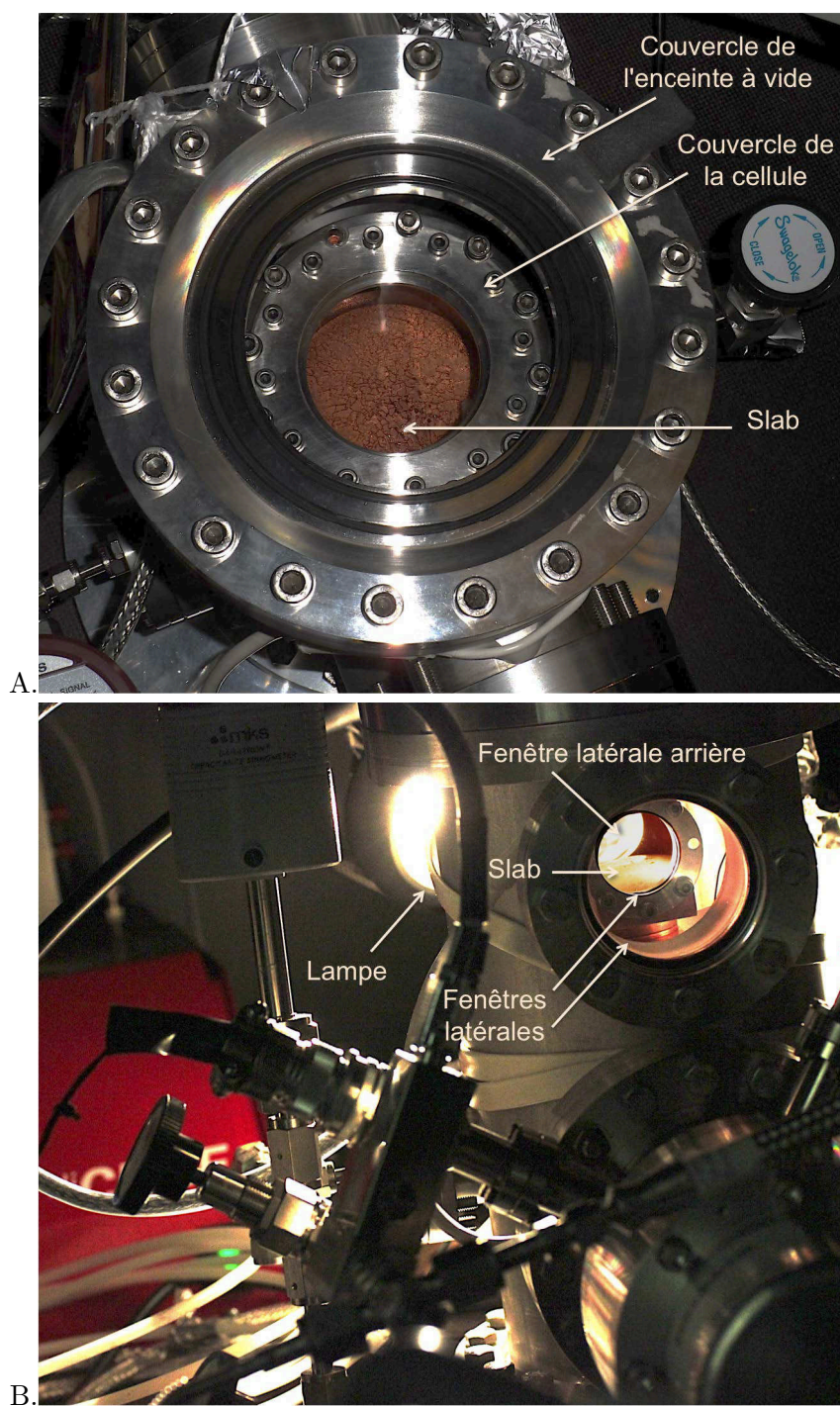


FIGURE 5.1 – Vues extérieures du slab condensé dans la cellule de CARBON-IR. En haut : vue de dessus; en bas : vue latérale avec éclairage par la fenêtre arrière.

accélérer la croissance. Toutefois, les attentes d'un débit défini sont parfois à revoir face aux aléas techniques et autres contraintes expérimentales, comme nous le verrons plus loin illustré sur la Figure 5.5.

Progression du condensat

Dans un premier temps la condensation du CO_2 s'effectue à-même le fond en cuivre, zone la plus froide de la cellule en cuivre. C'est le lieu le plus directement au contact du cryostat, la température y est maintenue constante. Le reste de la cellule est soumis à des flux thermiques incidents qui sont moins compensés par l'action du cryostat pour des raisons de diffusion thermique dans les matériaux : les températures y sont donc légèrement supérieures. La localisation du point froid apparaît clairement à la création des premiers grains, localisés précisément au centre de la base, au-dessus de la pièce en cuivre assurant le contact thermique avec le cryostat. La condensation observée est sous la forme de glace transparente cristalline, très compacte, vraisemblablement sans porosité : on observe la **création d'un slab de glace de CO_2** . La croissance du slab se poursuit tant que du gaz est injecté dans la cellule.

La Figure 5.2 illustre une croissance de glace par condensation directe observée au cours d'une expérience pour laquelle la température maintenue sous la cellule était -110°C . Cette expérience principale, détaillée dans ce chapitre, a consisté en l'apport continu (aux arrêts ponctuels de remplissage près) de gaz pendant une vingtaine de jours. Dans un premier temps la condensation progresse principalement à plat à partir d'une zone centrale centimétrique (cf. Figure 5.2.A), puis très vite, l'épaississement devient perceptible. A cause de la faible conductivité thermique dans l'épaisseur du slab de glace et de l'élévation de sa surface qui accentue la collecte de divers flux thermiques incidents, la surface du condensat a une température qui augmente au fur et à mesure de cet épaississement. Un gradient thermique se développe dans l'épaisseur du slab ; il est accentué par l'exothermicité de la condensation en surface. Il y a compétition thermique entre le bord et le sommet du slab, et la condensation progresse en fonction de la répartition des températures. Sur le fond, une zone annulaire sans glace sépare longtemps le slab de la paroi en cuivre : au cinquième jour sa largeur est inférieure au centimètre, il faudra plus de deux semaines de condensation pour que le slab s'étende sur tout le fond (cf. Figure 5.2.E). La persistance de cette bande sans glace peut s'expliquer par la conduction dans le fond en cuivre (seule sa partie centrale est directement liée au cryostat) et par le rayonnement thermique de la paroi verticale. La courbe d'émissivité du cuivre (cf. 2.3.1) fortement anisotrope indique qu'à très grand angle d'émergence le rayonnement est particulièrement fort, on peut ainsi s'attendre à une quantité de chaleur relativement importante apportée au pied de la paroi. Cet apport participe au gradient radial de température dans le slab. La structure qui en résulte est un dôme peu marqué au début puis de plus en plus convexe.

La photographie C de la Figure 5.2 met en évidence l'importance de la continuité de l'injection. En effet lorsqu'il y a un arrêt ou une baisse forte de la quantité de gaz en entrée cela diminue l'apport de chaleur latente en surface du slab et entraîne des modifications de forme liées à une remise à l'équilibre thermodynamique. Le pourtour du slab devient la zone la plus chaude, alors sous l'effet de sublimation à l'interface slab - fond de cellule les cristaux les plus externes se décolent du cuivre. Ils forment en quelques heures ce qui apparaît comme une corolle plus diffusante autour du slab transparent. Si l'apport en CO_2 ne reprend pas, cette corolle est progressivement sublimée. Vraisemblablement cela est associé à une recondensation plus haut sur le dôme, zone la plus froide car peu soumise aux rayonnements thermiques incidents depuis les parois verticales du système et relativement proche de la source de froid.

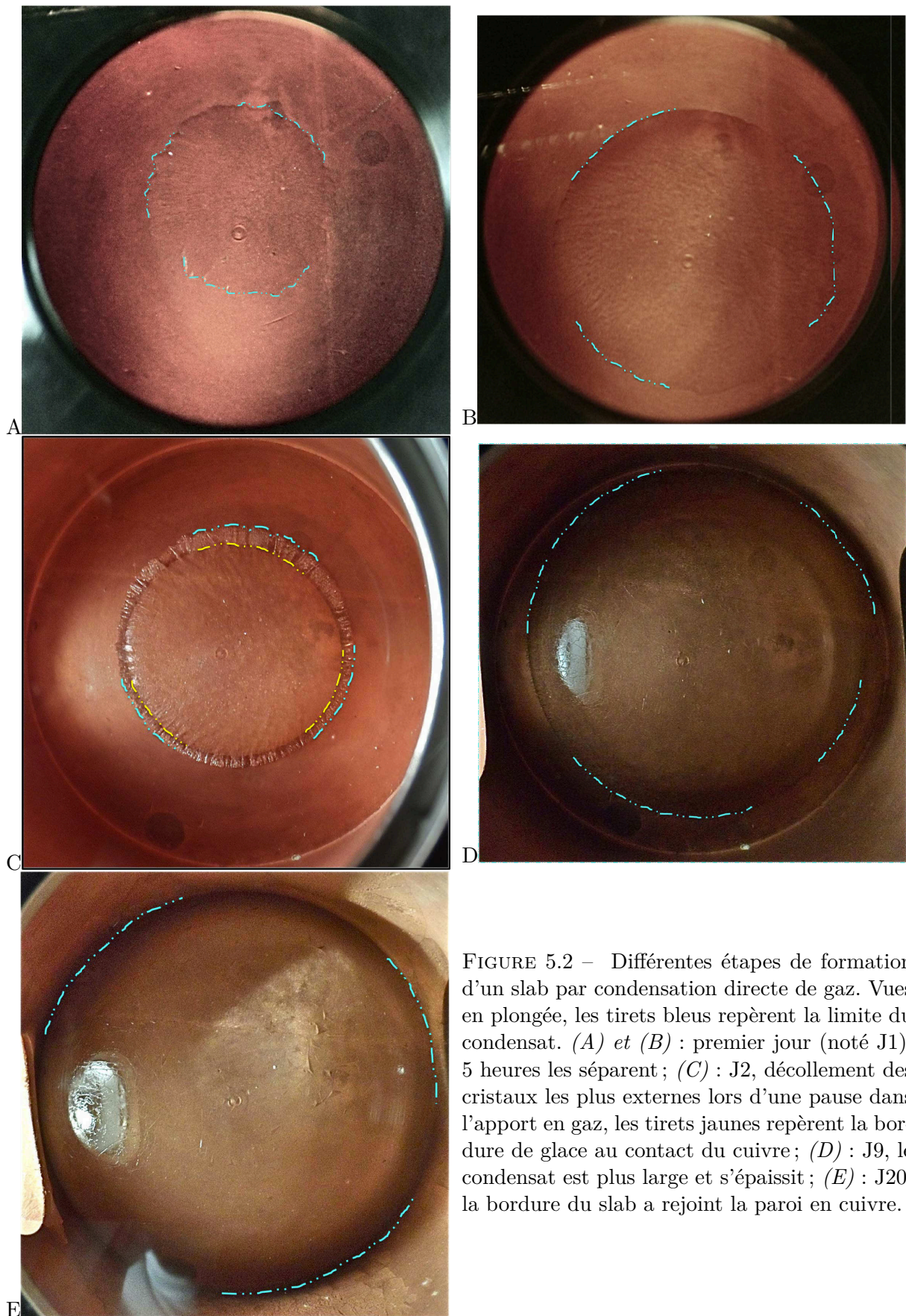


FIGURE 5.2 – Différentes étapes de formation d'un slab par condensation directe de gaz. Vues en plongée, les tirets bleus repèrent la limite du condensat. (A) et (B) : premier jour (noté J1), 5 heures les séparent ; (C) : J2, décollement des cristaux les plus externes lors d'une pause dans l'apport en gaz, les tirets jaunes repèrent la bordure de glace au contact du cuivre ; (D) : J9, le condensat est plus large et s'épaissit ; (E) : J20, la bordure du slab a rejoint la paroi en cuivre.

Suivi de l'épaississement

Le slab qui se forme est un dôme qui s'étale sur le fond de la cellule. Plat au début, le centre s'épaissit de plus en plus vite par rapport aux bords.

La vitesse est estimée visuellement, à partir des photographies du slab prises à travers les fenêtres latérales. Certaines de ces photographies, illustrant des étapes de la progression, sont présentées en Figure 5.3. A partir des hauteurs mesurées sur ces images, les hauteurs réelles

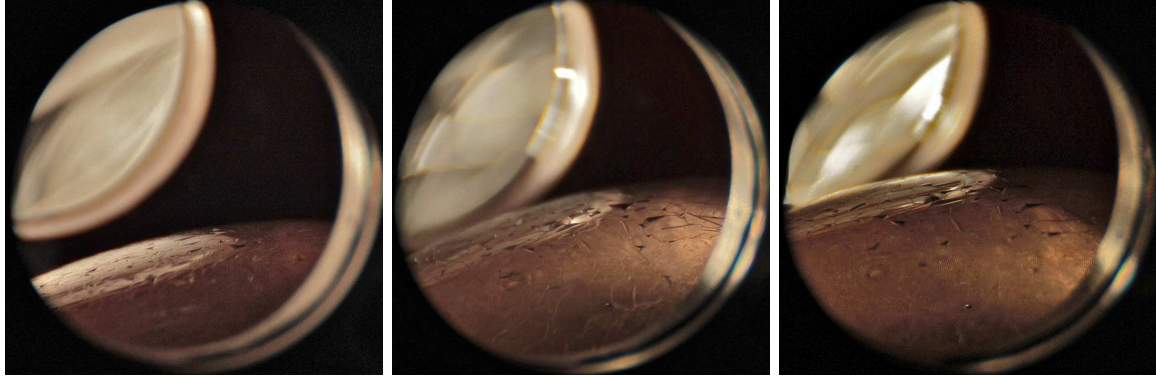


FIGURE 5.3 – Observations latérales de la croissance du slab. De gauche à droite : jours 9, 14 et 17 de l'expérience.

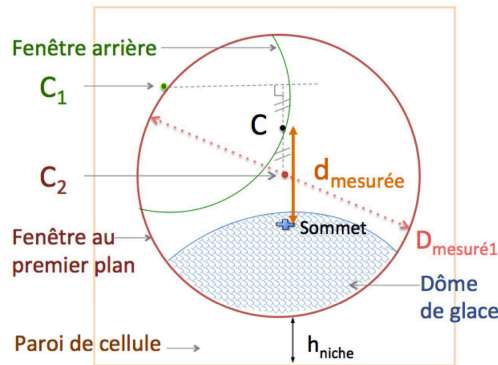


FIGURE 5.4 – Schéma explicatif des mesures effectuées sur les prises de vues latérales pour la détermination de hauteur réelle du dôme de glace à l'aide de l'équation 5.5.

$h_{corrigée}$ du sommet sont estimées à l'aide du calcul suivant prenant en compte la profondeur et la parallaxe (les angles de visée peuvent varier d'une image à l'autre) :

$$h_{corrigée} = \frac{D_{vrai}}{2} - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{D_{vrai}}{D_{mesuré1}} + \frac{D_{vrai}}{D_{mesuré2}} \right) \right] d_{mesuré} + h_{niche}. \quad (5.5)$$

Dans cette équation (5.5), $D_{mesuré1}$ et $D_{mesuré2}$ désignent le diamètre apparent des fenêtres latérales, aux premier et dernier plans, tandis que D_{vrai} est leur diamètre réel, soit 34 mm ; $h_{niche}=7$ mm est la hauteur entre le fond de la cellule et le bas d'une fenêtre latérale. $d_{mesuré}$ correspond à la distance mesurée entre le sommet du dôme et la position verticale à égale distance entre les centres des deux fenêtres telles qu'elles apparaissent sur la prise de vue (l'équidistance est adoptée car on considère que le sommet du slab est situé au centre de

symétrie verticale de la cellule, soit à 40 mm de chaque vitre latérale). Le schéma en Figure 5.4 illustre la méthode de mesure des paramètres utilisés dans l'équation. Les résultats sont reportés en Figure 5.5.

Les débits de gaz injecté dans la cellule ont très souvent varié au cours du mois d'expérience présenté ici, comme indiqué par la courbe rouge de la Figure 5.5. Ces changements ont des causes diverses. Par exemple, le débit d'entrée a été affecté par des épisodes de bouchage du tuyau d'arrivée, par condensation (visible à $t=21$ jours sur le graphique). Aussi, les deux premières semaines le débit imposé était diminué avant la nuit et le weekend. Ceci était effectué dans le but d'éviter le vidage total du réservoir, du décollement de slab ayant été observé lors de l'arrêt d'apport de CO₂ (cf. Figure 5.2.C). Cela n'a généralement pas suffi, le débit étant alors nul avant le remplissage suivant, mais le temps sans injection était malgré tout moins long que si une forte valeur de débit demandé avait été maintenue. La baisse nocturne est visible à $t=1$ jour par exemple, et entre $t=2$ et 5 jours on peut voir une baisse correspondante à un weekend où le ballon n'a pas pu être réapprovisionné en gaz CO₂. Au quinzième jour, une modification légère de la ligne de remplissage du ballon a permis de stocker plus de gaz dans ce réservoir, améliorant la durée d'apport à débit constant (cf. 3.2.3).

Les calculs de hauteur montrent une augmentation progressive de l'épaisseur au sommet. La croissance semble particulièrement rapide au début de l'expérience : formation de plus de 6 mm au cours des deux premiers jours. Cela pourrait être explicable par le fait que le condensat n'occupe pas encore toute la base, sur le plan horizontal les molécules de gaz ont moins de surface de condensation disponible qu'aux temps ultérieurs. Cependant les larges barres d'erreur associées ne permettent pas de connaître précisément le profil de croissance en début d'expérience. A l'échelle du mois d'observations la progression semble linéaire, indépendamment des multiples variations de débit qui ont lieu à échelle temporelle plus petite. Le sommet du slab culmine à 24 mm au 27^{ème} jour. En assimilant le dôme à une calotte sphérique de rayon 40 mm le volume correspondant est d'environ 67,5 cm³, soit près de **105 grammes de glace compacte de CO₂**.

Vitesse d'évolution

Nous allons maintenant nous intéresser aux vitesses d'évolution de l'épaisseur du slab en son centre, en cherchant notamment à connaître l'influence de la valeur du débit d'entrée. Les calculs s'appuient sur la même expérience que précédemment. La cinétique de condensation du gaz, quasiment immédiate, n'est pas un paramètre limitant.

Un slab de glace de 105,4 g a été formé en 26 jours ce qui, rapporté à la surface de la cellule, correspond à une **vitesse moyenne de condensation de 3,4 mg.cm⁻².h⁻¹**. Cette valeur représente le tiers de la vitesse de condensation martienne équivalente, estimée à 10,8 mg.cm⁻².h⁻¹ (cf. 1.2.2 : 30 kg.km⁻².s⁻¹ pour la calotte sud (Litvak. *et al.*, 2004)).

A partir des valeurs de hauteurs et débits présentées en Figure 5.5 il est possible de sélectionner des intervalles de temps sur lesquels le débit est constant, ou dont la valeur moyenne peut être aisément estimée. Les vitesses de croissance associées, obtenues en divisant la différence de hauteur du sommet par le temps de cet intervalle de débit défini, sont présentées en Figure 5.6 en fonction du débit correspondant. Les marques grises sont des mesures susceptibles d'être légèrement sur- ou sous-estimées, tandis que les noires repèrent des valeurs auxquelles les erreurs associées sont bien plus faibles. Les erreurs sont liées d'une part à la simultanéité des prises de vue avec les dates de début et de fin des durées d'invariance de débit, d'autre part à la détermination de hauteur réelle de slab à partir de la photographie

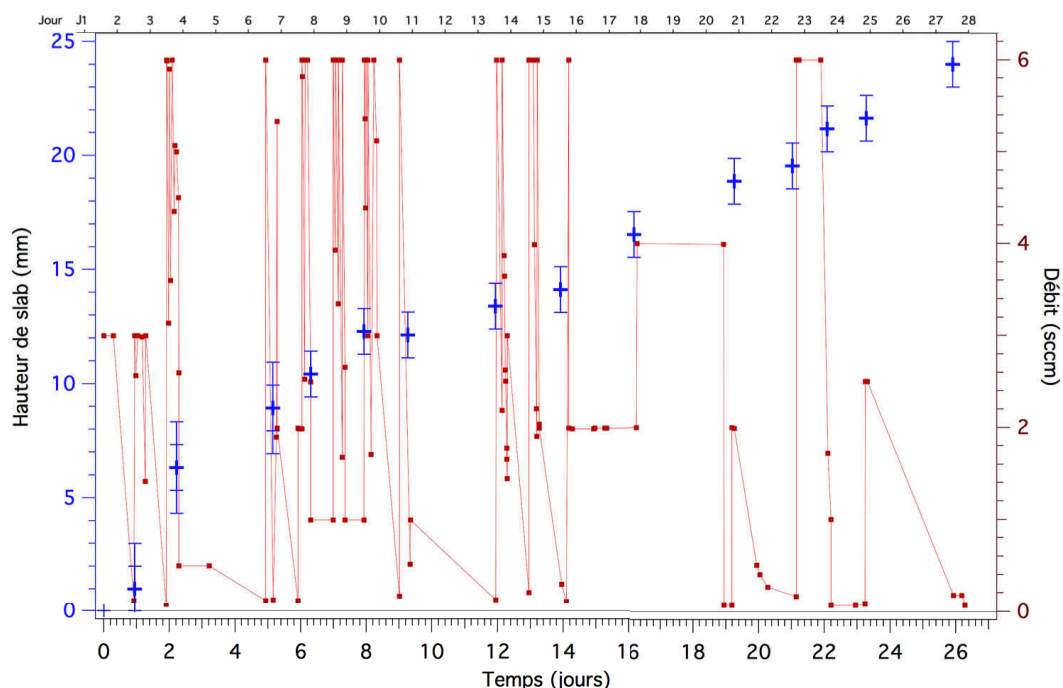


FIGURE 5.5 – Croissance du slab de CO_2 par condensation directe en fonction du temps. La hauteur (en bleu) est celle du sommet du dôme, calculée d'après des mesures de vues latérales sur photographies ; le débit (en rouge) est mesuré en amont de la cellule. L'axe des abscisses a pour origine l'instant $t=0$ où l'apport de gaz débute.

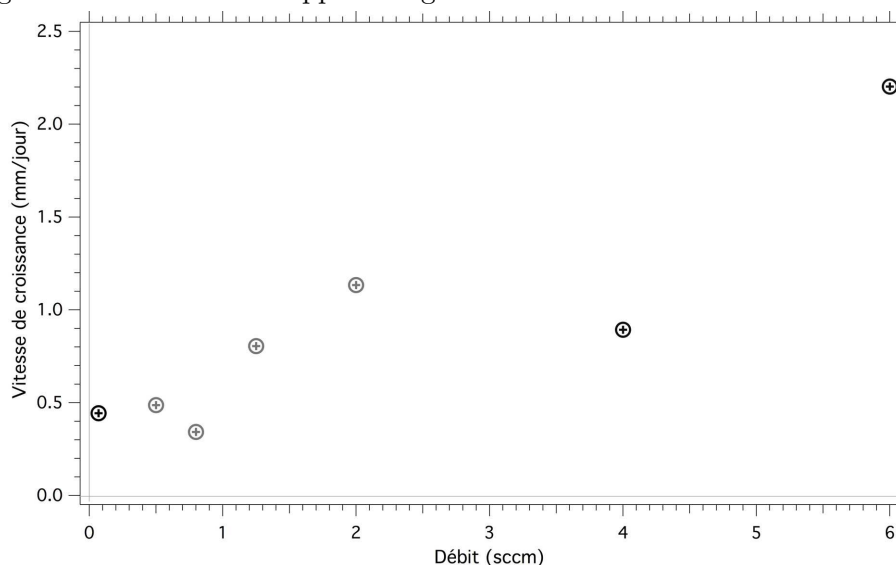


FIGURE 5.6 – Vitesse de croissance en fonction du débit d'entrée. Evolution du sommet du slab sur des intervalles de temps pendant lesquels le débit a une valeur constante ou pouvant être facilement moyenné. Les calculs sont réalisés à partir des mesures de hauteurs et débits reportés en Figure 5.5. Les marques grises sont des mesures potentiellement légèrement sur- ou sous-estimées, tandis que les noires repèrent des valeurs auxquelles les erreurs associées sont faibles. Plus précisément, les barres d'erreur associées sont estimées à ± 1 mm pour l'ensemble des points sauf les trois premiers, associés à une barre d'erreur plus importante : les premiers jours la forme encore peu épaisse du condensat rend plus incertaine la localisation précise du sommet sur les images.

(influencée notamment par la netteté ou l'angle de visée).

Les quelques points obtenus s'échelonnent entre 0,3 et 2,2 mm de condensation journalière au niveau du sommet du slab, pour des débits entre 0,5 et 6 sccm. D'un point de vue général, la hauteur du dôme a progressé de presque 1 mm par jour. La vitesse moyenne de condensation $v_{moy} = 2,8 \text{ mg.mn}^{-1}$ implique sur la durée totale étudiée ici un débit équivalent $Q_{\text{équivalent}} = 1,4 \text{ sccm}$ (la cinétique de condensation du gaz étant considérée inférieure à la minute). La valeur de débit équivalent correspondant à une vitesse moyenne de condensation aux régions polaires sud de Mars serait 4,5 sccm environ.

Les mesures font apparaître une tendance croissante, la vitesse est plus que triplée à 6 sccm par rapport aux plus faibles débits. La vitesse de croissance est donc fonction du débit de CO₂ apporté, ce qui paraît logique mais que la Figure 5.5 ne mettait pas clairement en évidence. La croissance du slab y apparaît linéaire à l'échelle du mois à cause des nombreuses variations de débit qui se compensent. La cinétique de croissance ne semble pas proportionnelle au débit même si elle en est une fonction croissante : la division des vitesses par le débit associé ne donne pas une valeur constante.

La formation d'un slab compact de glace CO₂ a été observé lors d'une autre expérience, initiée par la mise en place d'un échantillon de neige de CO₂ compacte dans la cellule (d'après la mise en œuvre expérimentale présentée au chapitre suivant). Le bloc de neige ayant basculé et perdu l'essentiel de son contact avec le fond, par sublimation-recondensation ses molécules constitutives se sont relocalisées sur le fond en cuivre faisant office de piège froid (cf. Figure 5.7). Contrairement à la condensation par injection de gaz CO₂, cette expérience-là avait la caractéristique que l'apport de CO₂ au slab était in-situ et continu. Sur la photographie de la Figure 5.7 le slab ainsi formé en moins de cinq jours atteint presque 1 cm. Cela montre que l'apport continu de gaz au slab permet une vitesse de condensation plus rapide (approximativement un peu moins du double, mais cela est difficilement quantifiable au vu des données disponibles), qu'avec les contraintes expérimentales connues par injection de gaz depuis SERAC.

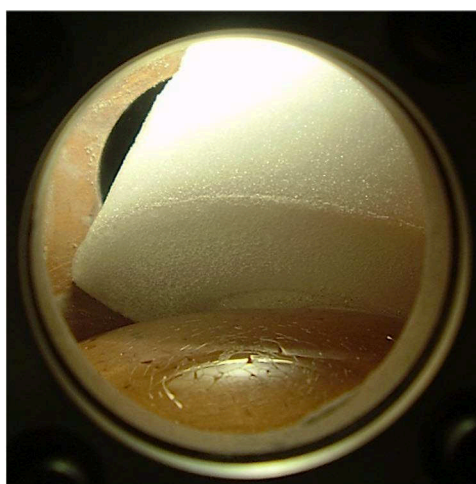


FIGURE 5.7 – Slab formé par condensation gazeuse à partir du CO₂ d'un échantillon de neige compacte basculé dans la cellule. Température au fond : -106 °C.

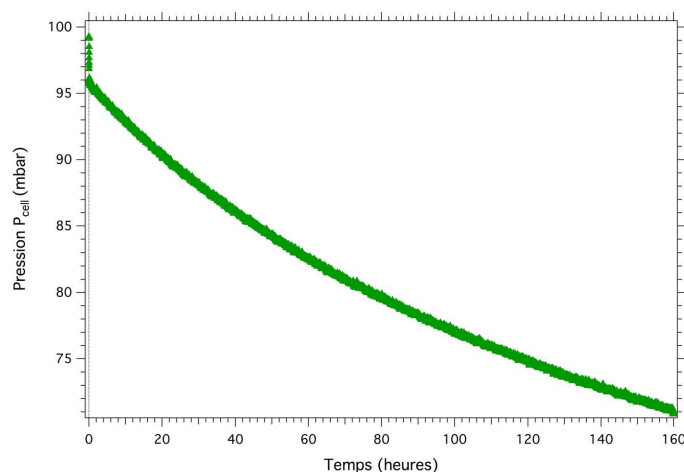


FIGURE 5.8 – Diminution de la pression dans la cellule après l’arrêt brusque d’apport de gaz. Enregistrement de pression (3 points par minute) pendant une semaine ; l’abscisse zéro correspond au moment où le débit est mis à l’arrêt, au 27^{ème} jour de l’expérience présentée dans cette partie. Une rapide compensation de la surpression liée à l’injection est suivie d’une lente et progressive décroissance de pression causée par un réarrangement du CO_2 dans la cellule.

5.1.2 Equilibration en système fermé

Les graphiques des Figures 5.5 et 5.6 sont relatifs aux vingt-sept premiers jours d’expérimentation pendant lesquels la cellule a été approvisionnée en gaz, plus ou moins continûment. Après cette phase, le débit d’entrée a été arrêté pour faire de la cellule un système fermé.

La Figure 5.8 présente l’enregistrement de la pression dans la cellule dans cette situation pendant près d’une semaine. L’arrêt de l’approvisionnement est immédiatement suivi d’une chute rapide de pression (moins trois millibars en une minute). Cette baisse correspond à la condensation permettant à la pression d’atteindre sa valeur d’équilibre, la cellule étant précédemment en légère surpression à cause de l’injection de CO_2 . Elle témoigne de la rapidité du passage de l’état gazeux à solide : la cinétique de condensation du gaz est quasiment immédiate.

La baisse de pression enregistrée par la suite, beaucoup plus lente, est causée par un processus de sublimation-recondensation des zones chaudes aux zones plus froides du slab. La pression mesurée est contrôlée par la température de surface du slab. Seulement, cette température est localement variable à cause de la configuration géométrique de la cellule (incidence de flux thermiques), de la chaleur apportée précédemment par la condensation (chaleur latente) et de la forme en dôme du condensat. La faible conductivité thermique du CO_2 solide est à l’origine de gradients thermiques dans le slab. Le fond de la cellule étant maintenu à une température fixe (-110°C dans le cas présent), l’ensemble de la surface est à une température supérieure. Le sommet du dôme, au maximum d’épaisseur, est à la température la plus basse de la surface. En bordure de slab, au contact de la paroi plus chaude que le cryostat, le gradient de température dans le slab est plus fort. En système clos, le bord de la glace va sublimer pour aller recondenser plus haut, où la température, et donc la pression locale d’équilibre, est moindre. Ce phénomène de gradient de température de surface est le plus fort au début de l’isolement. En effet la condensation causée par l’approvisionnement en gaz s’effectue principalement vers le sommet, où la libération de chaleur latente est alors importante. Quand l’injection est arrêtée le sommet n’est plus chauffé par la chaleur latente de condensation et il se refroidit plus rapidement que le bord par émission thermique et par

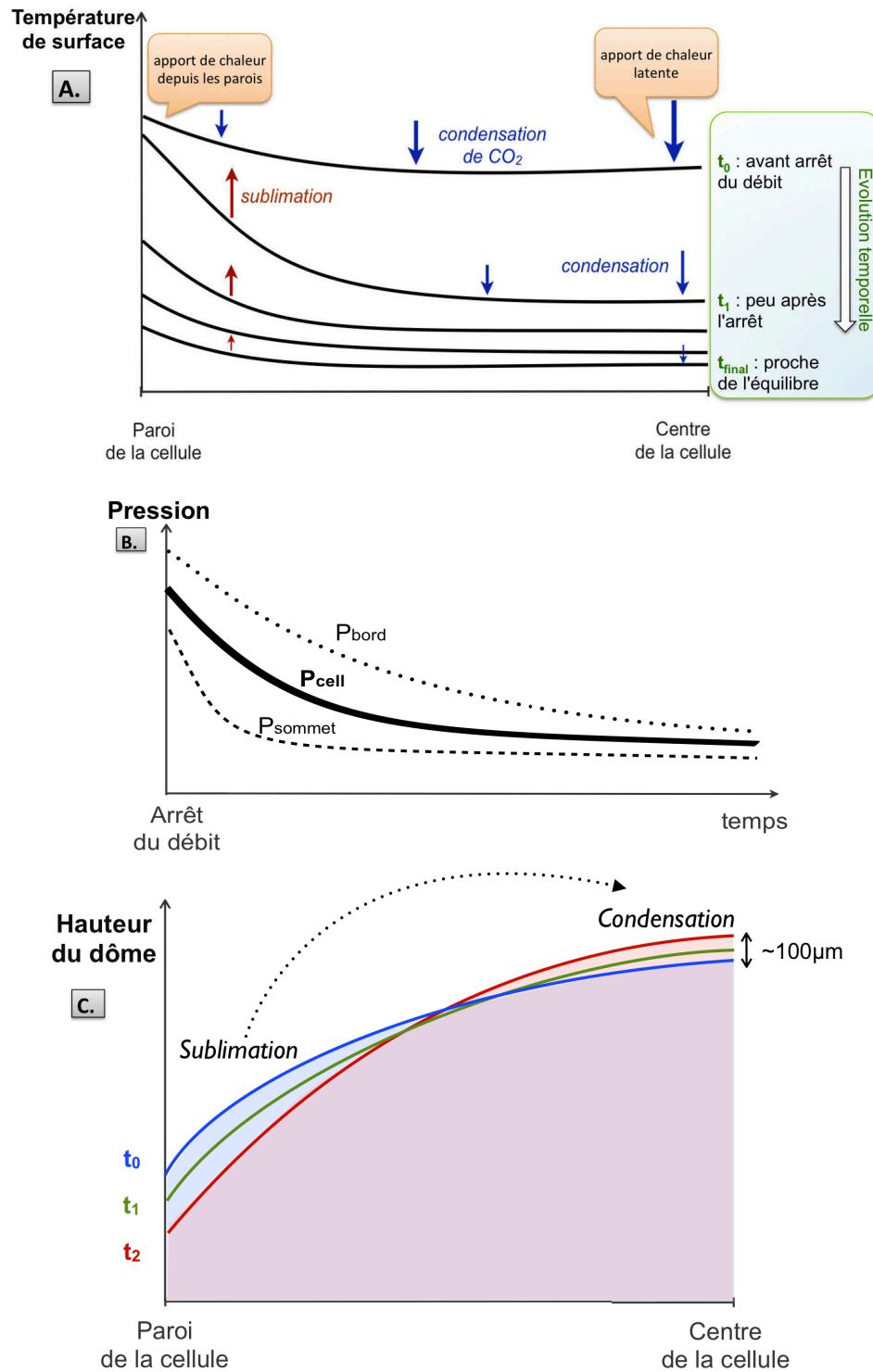
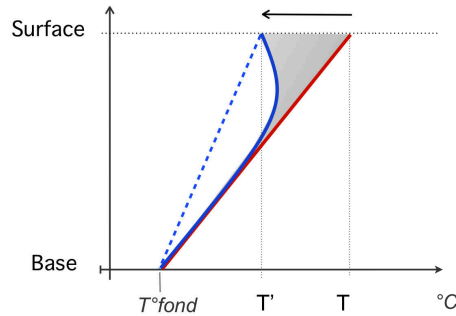


FIGURE 5.9 – Schémas d'évolution du slab sans apport de gaz. A. : Profils de température de surface, le long d'un rayon de cellule; . L'évolution tend vers une quasi isothermie. B. : Evolution temporelle des pressions de saturation au bord et au sommet du slab contrôlant la valeur moyenne mesurée P_{cell} présentée en Figure 5.8 C. : Comportement de la hauteur du slab le long d'un rayon de cellule.

conduction dans le slab. Le gradient latéral est ensuite modéré par les transports de chaleur latente bord-centre par sublimation-recondensation. La température moyenne baisse aussi, du fait de l'arrêt de l'apport externe de chaleur latente de condensation. Au final, les flux de sublimation-condensation s'équilibrent de façon à compenser le gradient de bilan thermique : flux radiatif net + conduction (contraint par la température du fond). Le gradient de température de surface doit être réduit mais doit maintenir un flux de sublimation-condensation bord-centre.

Les molécules sublimées près des parois se recondensent plus près du sommet dont la hauteur augmente au dépens de l'épaisseur au bord. Les schémas de la Figure 5.9 illustrent ce processus, quant au comportement de la température de surface, de la pression et de la forme de l'échantillon au cours du temps. Le gradient radial de température décroît suite à l'arrêt du débit d'entrée ; on assiste à une modification progressive de la situation d'équilibre. Les proportions relatives des zones de surface à températures plus ou moins élevées évoluent de façon à équilibrer les flux de sublimation et de condensation dans le système fermé. La pression totale dans la cellule est contrôlée par cette évolution (voir schéma en Figure 5.9.B) ; c'est cette valeur d'équilibre dynamique de pression que nous pouvons mesurer et dont l'enregistrement est reporté en Figure 5.8. L'enregistrement pendant une semaine a montré une diminution de cette pression de 96 à 70 mbar. D'après l'équation d'état du CO₂ solide (cf. 2.4.2) les températures d'équilibre associées sont : -103,5 °C pour 96 mbar, et -106,5 °C pour 70 mbar. Le fond est, au centre, à -110 °C. Donc le gradient au centre durant la croissance du slab est au maximum de 6 °C environ sur 24 mm d'épaisseur, soit moins de 2,5 °C par centimètre ; et il est bien inférieur à 1 °C.cm⁻¹ à l'équilibre.

Estimons l'épaisseur de CO₂ condensée au sommet du dôme au cours de ce processus. L'évolution de gradient thermique vertical au bord du slab peut être schématisée ainsi :



où T_{fond}^o est ici -110 °C, la température T au temps initial est supérieure à -103,5 °C puis T' est une température ultérieure (légèrement supérieure à -106,5 °C à la fin de notre mesure à $t=160$ h). La ligne en pointillés bleu illustre le gradient thermique après refroidissement de la surface, si la conductivité thermique dans la glace était très bonne. Dans le cas présenté l'équilibre n'est pas atteint, le profil thermique vertical dans l'épaisseur de slab vers le bord est plutôt décrit par le trait continu bleu. La quantité de matière à sublimer pour entraîner le refroidissement observé est fonction de l'intégrale de la variation de gradient (zone grisée sur le schéma). La diminution de température n'est pas homogène sur toute l'épaisseur du slab ; on peut considérer une valeur moyenne de variation $\Delta T=1,5$ °C dans la colonne de surface 1 cm² et de hauteur 2,5 cm (ce volume $v_{\text{slab}}=2,5$ cm³ de glace compacte correspond à $n_{\text{glace}}=0,09$ mol de CO₂). La perte d'énergie liée au refroidissement est alors :

$$\Delta H = c_p \cdot \Delta T \cdot n = 6,4 \text{ J}$$

(avec $c_p = 47 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le nombre de moles à sublimer pour prélever cette énergie est

obtenu via l'enthalpie de sublimation (à -113 °C, $L = 594 \text{ kJ.kg}^{-1}$ soit $26,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cf. 2.4.3) :

$$n_{\text{subl}} = \frac{\Delta H}{L} \simeq 2,4.10^{-4} \text{ mol}$$

Cela représente une épaisseur de slab de presque $70 \mu\text{m}$ pour la surface considérée.

Ainsi, la quantité de CO₂ condensée associée au refroidissement de la surface du dôme est faible, mais elle n'est qu'une valeur minimale car le bilan thermique (rayonnement + conduction) de la surface au bord est positif et nécessite une sublimation additionnelle pour le compenser sur 160 h. Cette contribution est difficile à estimer ici. Cependant, la modification de forme n'est pas perceptible à l'œil. Au bout des 10 jours il n'y avait toujours pas d'équilibre entre les températures du fond et de la surface, à cause de la faible conductivité thermique de la glace et des rayonnements incidents. D'après le profil de la courbe de pression obtenue, de nombreux jours supplémentaires auraient été nécessaires avant l'établissement d'un équilibre stable avec une surface de slab quasi-isotherme.

5.1.3 Propriétés des cristaux

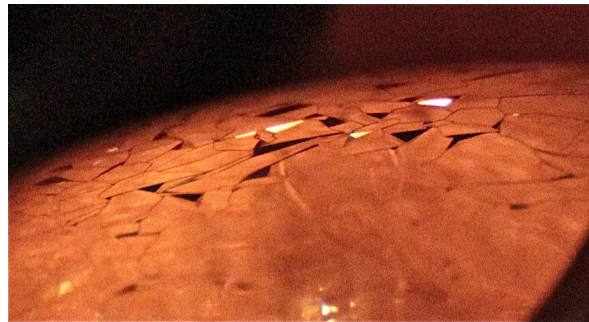


FIGURE 5.10 – Petites dépressions en surface de la glace. Vue latérale du slab, éclairage par dessus. Certaines facettes inclinées constituant les parois de ces creux apparaissent brillantes par réflexion spéculaire en direction de l'objectif. Le coin en bas à droite de la photographie montre la courbure de la fenêtre au premier plan.

Observation et suivi de joints de grains en surface du slab

Observation Dès le début de la condensation au fond de la cellule, des formes de grains sont visibles dans la phase solide. Les cristaux de CO₂ sont arrangés pour former une surface relativement lisse, observée à toutes les étapes de la croissance. Quelques défauts, se présentant sous forme de petites dépressions semblables à des pyramides quelconques de base triangulaire retournées, brisent l'homogénéité de la surface (cf. Figure 5.10). De façon globale les cristaux ne montrent pas d'angulosité marquée, il n'y a pas de facettes avec des inclinaisons diverses. En particulier, on n'observe pas de réflexions spéculaires notables dans de multiples directions comme ce sera le cas avec le type de slab présenté au chapitre suivant. Au contraire la lumière semble entrer dans la glace avec une réflexion négligeable en surface, et l'utilisation d'un pointeur laser ne montre pratiquement pas de déviation du faisceau lumineux (cf. Figure 5.11). Selon l'éclairage les ombres portées des interfaces de grains sont visibles sur le fond en cuivre, mais ces interfaces ne sont pas directement distinguables à l'intérieur du slab. L'application de certaines contraintes thermodynamiques peuvent les rendre nettement plus observables, comme nous le verrons dans la section *Evolution du slab* de ce chapitre (cf. 5.2).

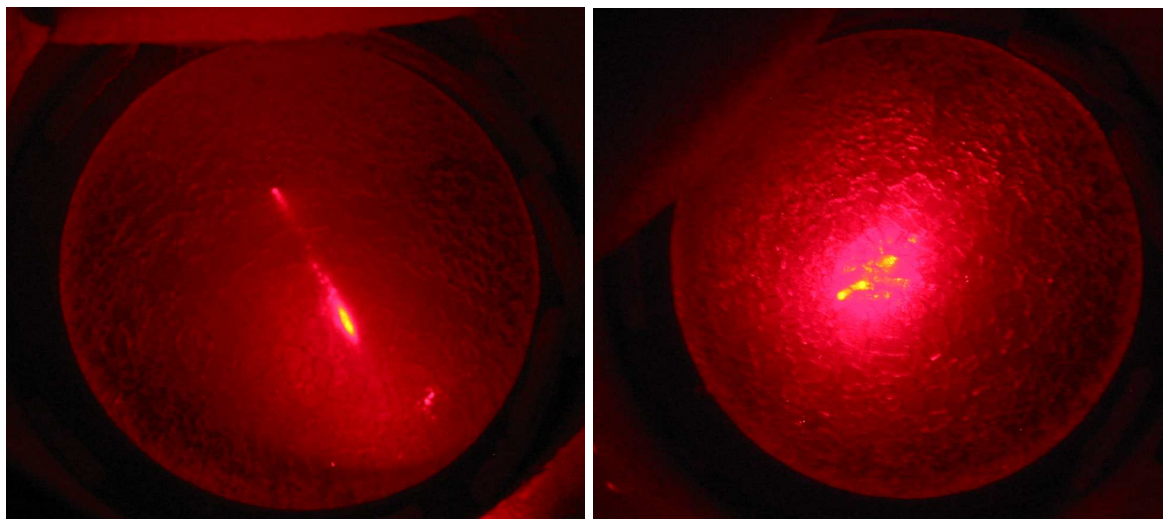


FIGURE 5.11 – Diffusion d'un faisceau lumineux dans le slab transparent. Vue en plongée du slab de la Figure 5.7 formé à partir de neige de CO_2 (diamètre $\simeq 5$ cm). La première image montre l'absence de déviation du faisceau d'un pointeur laser rouge à angle d'incidence rasant ; la seconde est obtenue avec un angle d'incidence plus faible, le faisceau est réfléchi par la surface de cuivre et peu diffusé dans le reste du slab.

La glace étant particulièrement transparente, les formes de cristaux dont il est question dans ce paragraphe sont perceptibles en surface seulement, par le léger relief négatif des joints de grains. Les tailles et formes de grains observés sont variées (cf. Figure 5.12). On observe principalement de gros grains (à facettes millimétriques, mesurant jusqu'à 5 mm) et des zones composées de très nombreux petits grains hétérogènes (longueurs de l'ordre de la centaine de microns). Les grains apparaissent différents selon leur emplacement, tel qu'illustré en Figure 5.13. Plusieurs cristaux ont des formes rectangulaires, en particulier ceux des bords les plus externes qui peuvent être particulièrement longs et fins. La forme allongée des grains les plus externes donne l'apparence d'une corolle. On remarque que lorsque le condensat compact se rapproche des fenêtres latérales au cours de sa croissance les grains deviennent plus petits. Cette caractéristique met en évidence l'influence du rayonnement thermique issu des vitres de la cellule sur la forme et la taille des grains, au moins en surface (cf. Figure 5.12).

Le slab formé par condensation de gaz sur le fond de la cellule à partir de la recondensation d'un bloc de neige compacte basculé (évoqué en fin de section précédente, cf. Figure 5.7) montre des cristaux de surface similaires, environ 5 mm pour la plupart. Dans ce cas-là la glace qui fait face aux fenêtres latérales paraît moins influencée par le rayonnement thermique incident, les cristaux y sont aussi gros que sur le dôme. La température étant peu différente (seulement trois degrés Celsius de plus que la température imposée dans l'expérience principale de cette section), l'aspect lisse de surface y compris en face des vitres est peut-être favorisé par un débit de gaz CO_2 disponible à chaque instant pour la condensation plus important. Les expériences réalisées à cette occasion ne permettent pas d'observations et conclusions claires quant à la dépendance éventuelle de taille de grain en fonction de la température imposée.

Méthode de suivi d'évolution des tailles de grains Le tracé des contours de grains en surface à partir de certaines photographies a été réalisé dans le but d'une comparaison précise par superposition. Malheureusement celle-ci s'est avérée impossible à cause des différences entre les conditions de prise de vue, même lorsque ces variations sont minimales (direction

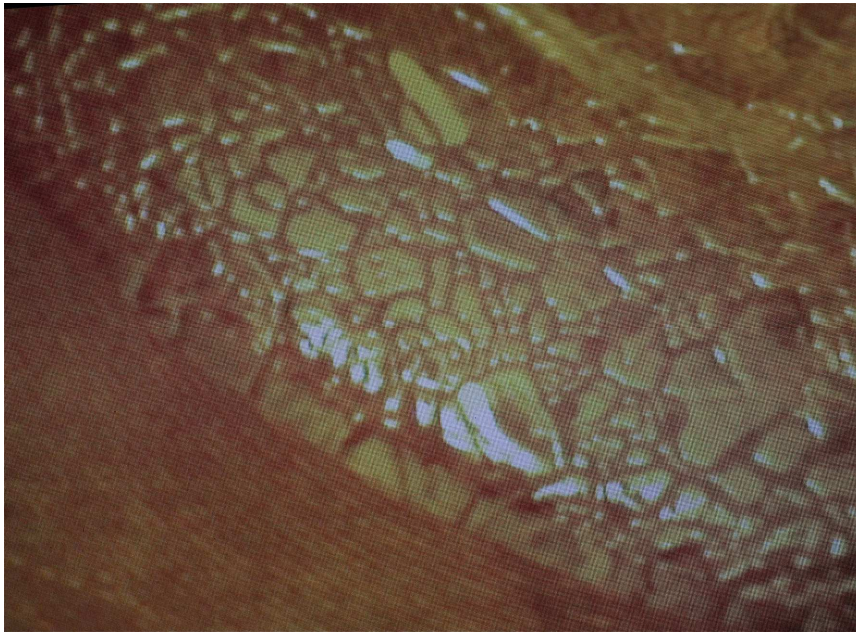


FIGURE 5.12 – Grains en surface du slab, situés en face d’une fenêtre latérale . Observation par une caméra micrométrique, largeur d’image : 1 cm. Température au fond : -115°C .

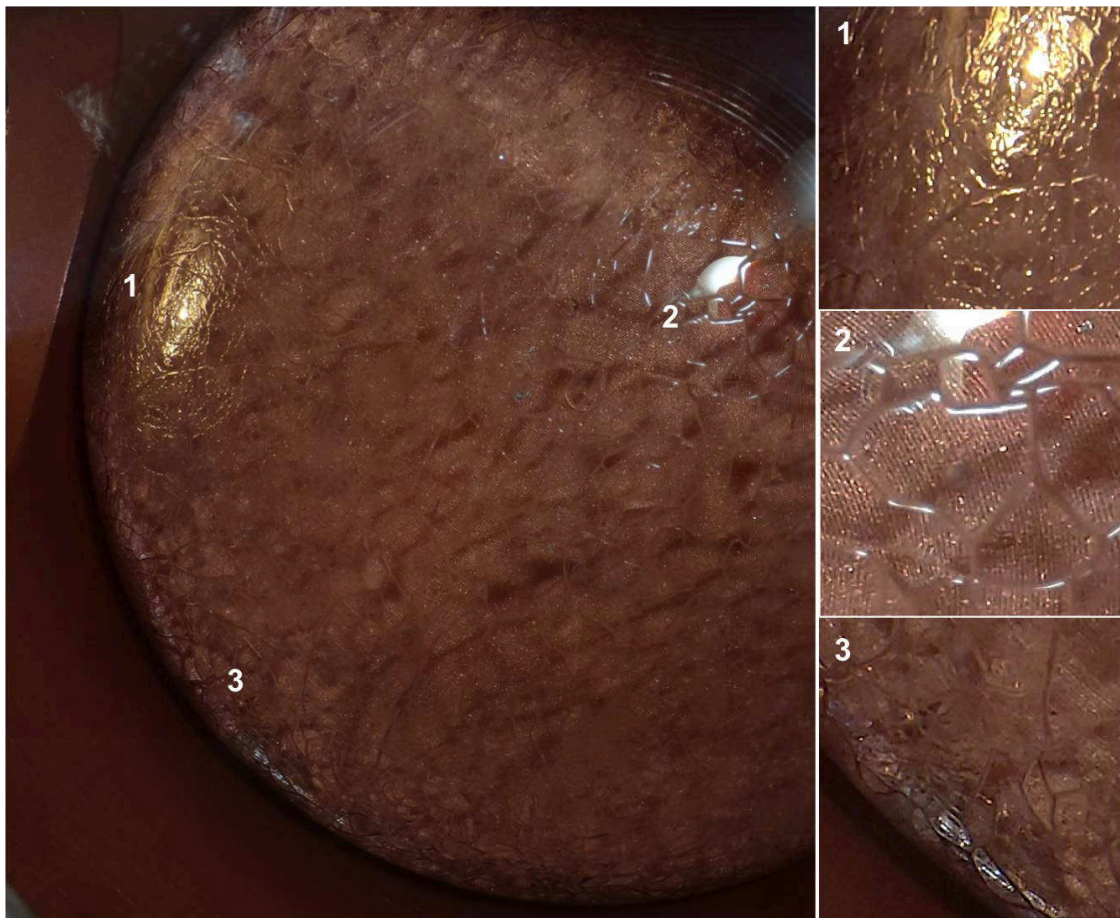


FIGURE 5.13 – Grains en surface de slab formé par condensation directe. Les images de droite sont des zooms de la photographie principale, en face d’une fenêtre latérale (1), au centre du slab (2) et en bordure contre la paroi en cuivre (3).

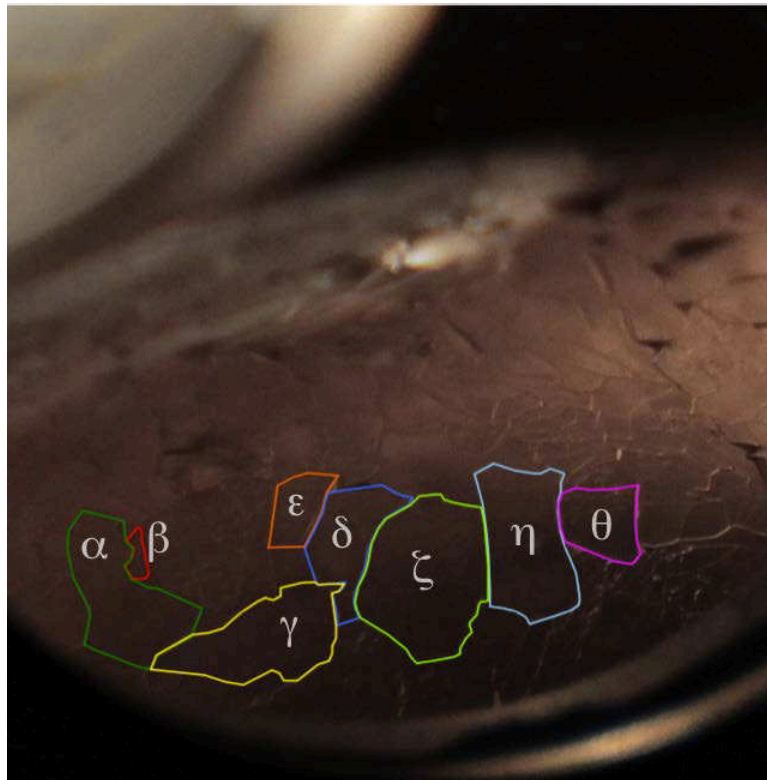
d'éclairement et mise au point, ainsi que des distorsions de distances selon l'angle de prise de vue, accentuées par la convexité hétérogène de l'échantillon). L'évolution a alors été évaluée via la mesure d'aires de facettes présentes en surface et repérables au court de l'expérience. Huit surfaces caractéristiques sont ainsi suivies. Les mesures sont effectuées sur un choix de photographies de vue latérale, à six dates : à J14, J17, J21, J27, J34 et J38 de l'expérience. La Figure 5.14 présente ces six étapes sélectionnées ; pour faciliter leur repérage et leur suivi les grains sont repérés par des couleurs ainsi que des lettres de l'alphabet grec que l'on retrouve dans le graphique de la Figure 5.15.

De J14 à J27 le slab croît par apport de gaz CO₂ dans la cellule (évolution présentée précédemment en Figure 5.5), tandis que les deux dernières images montrent le slab lors de son évolution en système clos. L'analyse débute au quatorzième jour car pendant les deux premières semaines de condensation la forme du slab ne la permet pas. En effet, en s'épaississant la glace évolue en un dôme dont le sommet croît de plus en plus par rapport au bord. La surface du slab apparaît alors plus verticale par la fenêtre latérale et par conséquent mieux observable. Les aires sont mesurées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images ("ImageJ") d'après le tracé des périmètres. Pour chaque photographie, la mesure du diamètre de la fenêtre latérale au premier plan sert de référence pour obtenir les valeurs absolues des aires de grains. On adopte l'hypothèse simplificatrice que la surface observée est dans ce même premier plan, ce qui permet de s'affranchir des considérations de profondeur et parallaxe. Les différentes géométries d'éclairage et d'observation entraînent qu'au niveau des joints de grains les positions et intensités d'ombres éventuelles sont variables. Toutefois ce facteur d'incertitude de la mesure est limité grâce à un fort agrandissement, d'un facteur 10 environ, des images utilisées pour les mesures (*remarque* : le tracé de contour pour la mesure est plus précis que celui utilisé avec des couleurs en Figure 5.14, deux logiciels différents étant employés pour la mesure et pour l'illustration).

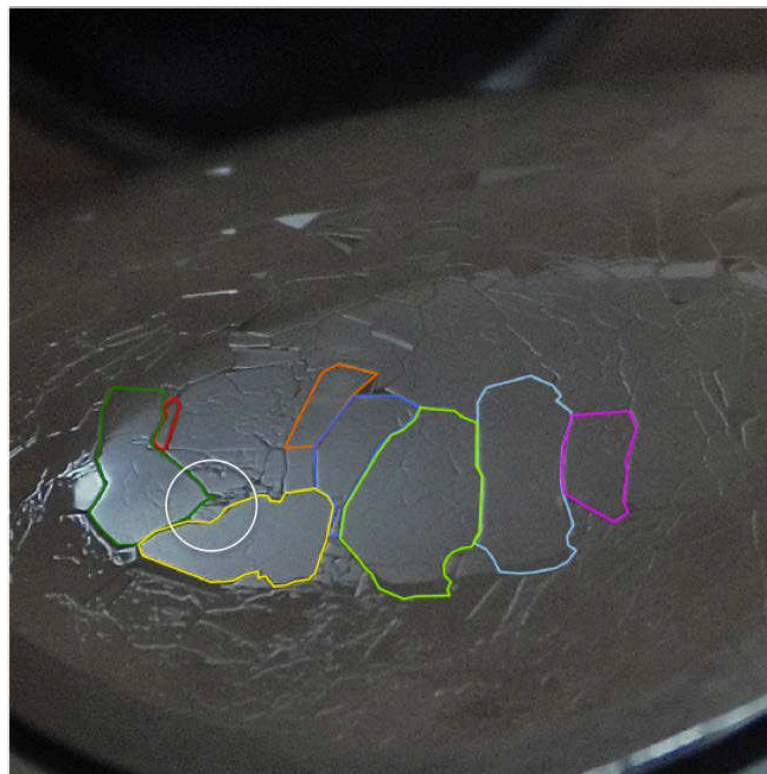
Résultats : évolutions des grains en surface Les photographies de la Figure 5.14 montrent diverses transformations des grains au cours du temps. Des rétrécissements de grains sont observés, pouvant aller jusqu'à leur disparition. C'est le cas du grain β dont la taille diminue au cours des trois premières étapes puis n'est plus visible à J27 (Figure 5.14.D). De même, δ perd une grande partie de sa surface au profit de ses voisins les grains γ et ζ : à J21 ceux-ci se sont rejoints à l'endroit où précédemment ils étaient séparés par δ (Figure 5.14.C). Le grain γ croît également par d'autres bords. On observe ainsi que sa jonction avec α s'allonge progressivement : ces deux grains se rejoignent en encerclant une zone (repérée par un cercle blanc en Figure 5.14.B), plus petite qu'eux, qu'ils font disparaître ensuite à leur propre profit.

Le graphique en Figure 5.15 présente les aires mesurées en fonction du temps. La barre d'erreur associée à chaque point est estimée à $\pm 0,5 \text{ mm}^2$. Les tendances apparaissent variées : croissance, décroissance ou absence d'évolution. Les courbes d'évolution de β et δ sont globalement décroissantes. Aux incertitudes de mesure près, les courbes de ϵ , η ne montrent pas de tendance claire. Celles de θ et α , grains de tailles intermédiaires, indiquent une augmentation modeste. Les distances les plus grandes initialement, donc associées à de gros grains, telles γ et ζ suivent la plus forte croissance en moyenne sur la durée étudiée.

Le graphique (Figure 5.15) montre la décroissance des courbes associées aux plus petites aires tandis que les grains initialement les plus gros connaissent les augmentations les plus marquées. Au fur et à mesure de l'expérience le slab grossit, la surface observée ici grandit. Cependant même si de nombreux grains montrent une croissance, la récession de certains met en évidence le phénomène de croissance de gros cristaux au dépens de plus petits.

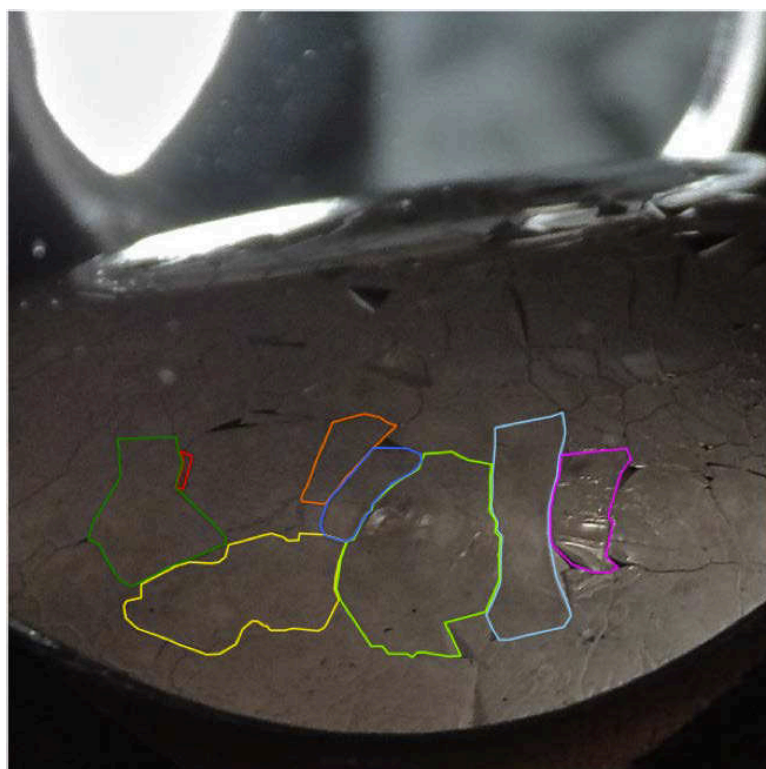


(A) Jour 14



(B) Jour 17

FIGURE 5.14 – Evolution des cristaux en surface du slab.

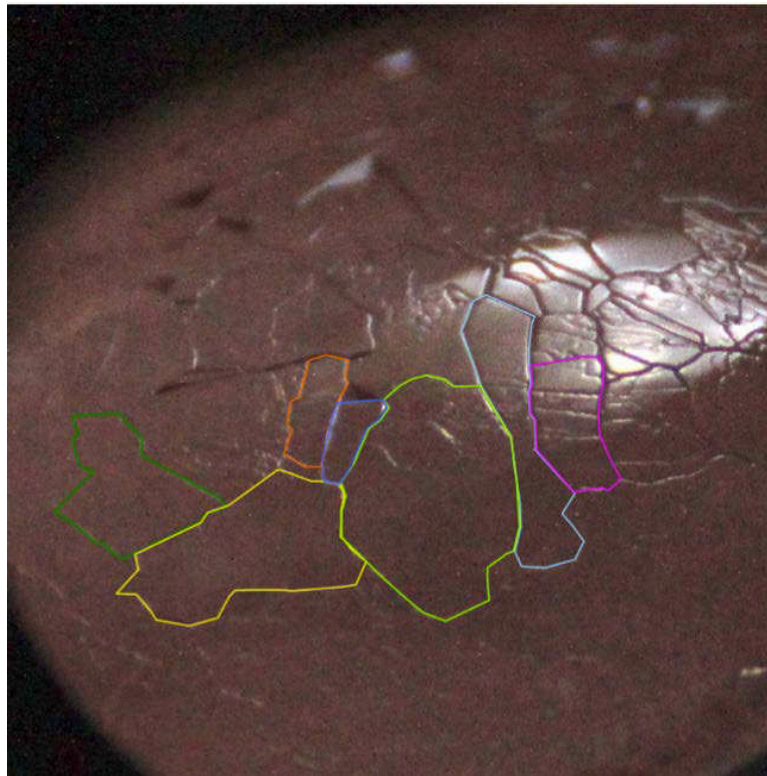


(C) Jour 21

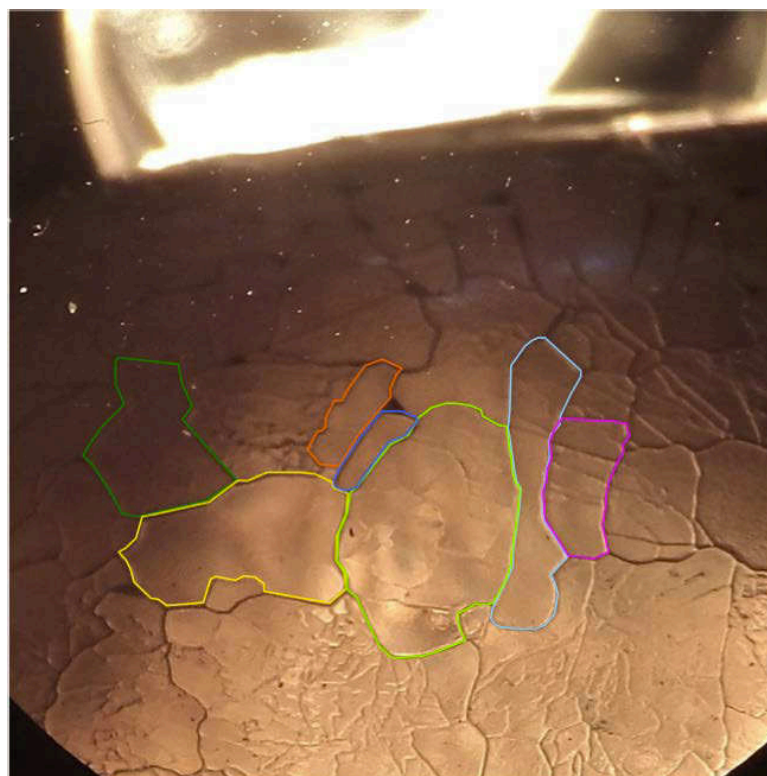


(D) Jour 27

FIGURE 5.14 (suite)



(E) Jour 34



(F) Jour 38

FIGURE 5.14 (suite)

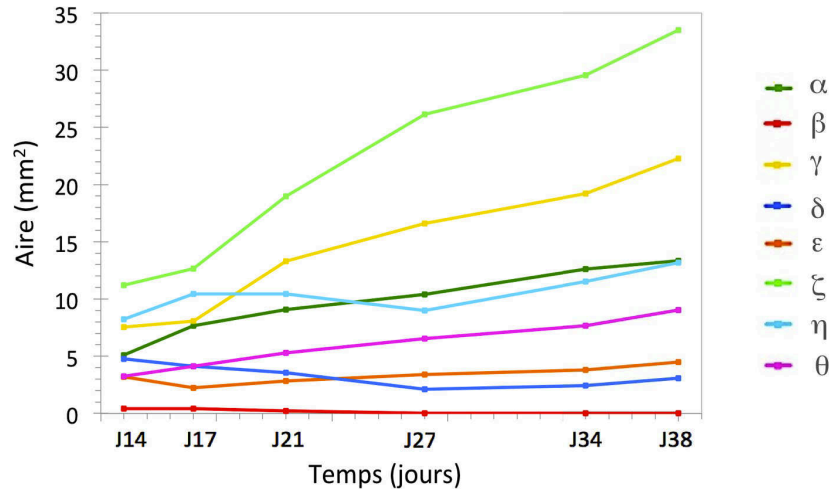


FIGURE 5.15 – Evolution temporelle des aires repérées sur les photographies de la Figure 5.14. L'axe des abscisses indique le jour d'expérimentation.

L'évolution de η illustre bien l'augmentation globale des grains liées à l'épaississement du dôme : visuellement ce grain montre un rétrécissement horizontal dû à ses voisins, il apparaît de plus en plus étroit donc peut sembler diminuer au cours du temps. Toutefois, grâce à l'épaississement du slab, ce rétrécissement est compensé par une croissance de la longueur perpendiculaire. Il faut avoir à l'esprit que les phénomènes d'évolution de taille et de forme de grain relatés ici sont vraisemblablement associés à des évolutions conjointes dans le corps du slab, toutefois celles-ci ne sont pas observables du fait de la transparence de la glace.

D'autre part, d'un point de vue général il semble que les angles formés par les joints évoluent vers des grains plus arrondis. Cela s'observe par exemple nettement au bas du grain η (représenté en bleu clair) dont les angles s'émoussent au cours de l'expérience, cette portion de joint de grain devient particulièrement courbe (cf. Figure 5.14.G). On peut remarquer sur cette même dernière image la quantité de petites discontinuités linéaires creusées dans la surface, apparaissant principalement dans la partie basse du dôme. Il semble que de plus en plus de sous-joints apparaissent en surface de la glace, divers degrés de creusement sont visibles. Les sous-joints sont des joints secondaires apparaissant à cause de défauts intrinsèques au grain lors de sa formation cristalline, la présence de défauts étant un phénomène normal pour les cristallisations naturelles. Il n'est pas aisé de discerner cette hiérarchie de discontinuités de surface.

Les évolutions d'aire représentées en 5.15 semblent plus marquées dans la deuxième moitié de l'axe des abscisses considérées. Dans la première, de J14 à J27, le slab croît par apport de gaz CO_2 supplémentaire dans la cellule. Dans la seconde partie l'apport est stoppé, le dôme évolue par sublimation-recondensation pour se mettre à l'équilibre thermodynamique (cf. *Equilibration en système fermé* ci-dessus). Comme nous l'avons vu, ce processus de transport du CO_2 depuis les bords vers les zones à plus basse température entraîne un gain de hauteur au sommet et un amincissement des bords du slab. La zone étudiée n'est pas située au sommet mais semble suffisamment éloignée du bord pour être le lieu de recondensation et donc grossissement des cristaux. Aussi, l'évolution de l'inclinaison de la surface observée, de plus en plus verticale, diminue un effet de perspective qui aurait tendance à sous-estimer les aires mesurées dans les premiers jours.

Grains de CO₂ solide isolés.

Dans certaines conditions la condensation ne forme pas dès le début un disque polycristallin homogène transparent mais des cristaux de CO₂ isolés (cf. Figure 5.16.A). Ces grains indépendants sont créés à la faveur de défauts micrométriques dans la cellule ou de poussières présentes agissant comme des noyaux de nucléation. Ils peuvent avoir des tailles variées et une forme plus ou moins plane. Ce phénomène se produit également lorsque la répartition des températures dans la cellule et la vitesse d'arrivée du gaz CO₂ favorisent la condensation ailleurs que sur le condensat déjà formé. Ainsi on a pu voir de tels cristaux se former sur la vitre en saphir du couvercle de cellule lorsque la couche condensée avait atteint une épaisseur de plusieurs centimètres. La Figure 5.16.B. et sa suite 5.16.C montrent de tels cristaux, condensés contre la fenêtre en saphir, photographiés avec une vue en plongée au-dessus de la cellule. L'image (C) montre la grande quantité de glace dans la cellule, cette condensation correspondant au cas particulier de glace non compacte qui sera traité plus loin dans ce chapitre (cf. 5.3). Les cristaux isolés qui se forment sur la vitre sont initialement très petits, d'une taille inférieure au millimètre (B). Si l'apport de gaz continue ils croissent jusqu'à se rejoindre et former une couche plus homogène (C). Plus généralement, des cristaux isolés ont pu être formés aussi sur les parois en cuivre et sous la bride en inox du couvercle. Si l'apport en CO₂ diminue, ces cristaux très exposés au rayonnement extérieur commencent rapidement à sublimer. On observe alors qu'ils blanchissent, se décollent et tombent au fond de la cellule sous la forme de flocons et autres feuillets de CO₂ solide "aéré" (cf. Figure 5.16.B, C, D).

Petites cavités dans la glace formée contre la paroi

Après trois semaines d'apport de gaz à la cellule, la quantité de CO₂ est devenue suffisante pour condenser au niveau des fenêtres latérales malgré le rayonnement thermique relativement fort qui y est reçu à travers les vitres. La glace qui s'y forme présente une structure qui la différencie du dôme de slab. Celle-ci contient de petites cavités, de formes arrondies ou planes, de taille inférieure au millimètre. De la sublimation préférentielle à l'interface de grains ou aux intersections de joints de grains peut en être à l'origine. On les distingue au premier plan au bas de la photographie (E) de la Figure 5.14 (dans la suite de l'expérience présentée la mise à l'équilibre de l'échantillon entraîne la disparition de la glace condensée près des vitres latérales).

Ce sont des zones où le phénomène de réflexion aux interfaces est très fort ; la lumière y est déviée dans une direction qui est différente de celle de l'observation. En Figure 5.14.E la lumière provient de l'arrière-plan, une grande partie est transmise à travers le slab épais. Les cavités sont éclairées selon cette direction préférentielle. Leurs parois apparaissant sombres avec une petite zone brillante au centre indiquent des cavités arrondies (en effet cette observation correspond à l'existence d'un angle critique de réflexion totale : au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface d'un milieu vide vers la glace, le rayonnement ne pénètre pas l'interface). Ce phénomène de zones particulièrement sombres a été observé dans différentes expériences, mais pas systématiquement (en outre on a pu en observer avec quelques différences, avec certaines non arrondies et formées par des lames d'air parallèles à des interfaces de grains, cf. Figure 5.34).

5.1.4 Cas particulier : condensation sur minéraux

Méthode La surface martienne est recouverte de roches de propriétés et tailles diverses. Nous avons entrepris de tester la condensation sur un substrat granulaire minéral. La cellule environnementale permet d'y disposer des substrats au choix. Le but de la démarche entreprise est d'étudier à la fois l'influence d'une base non lisse sur la structure du condensat et celle

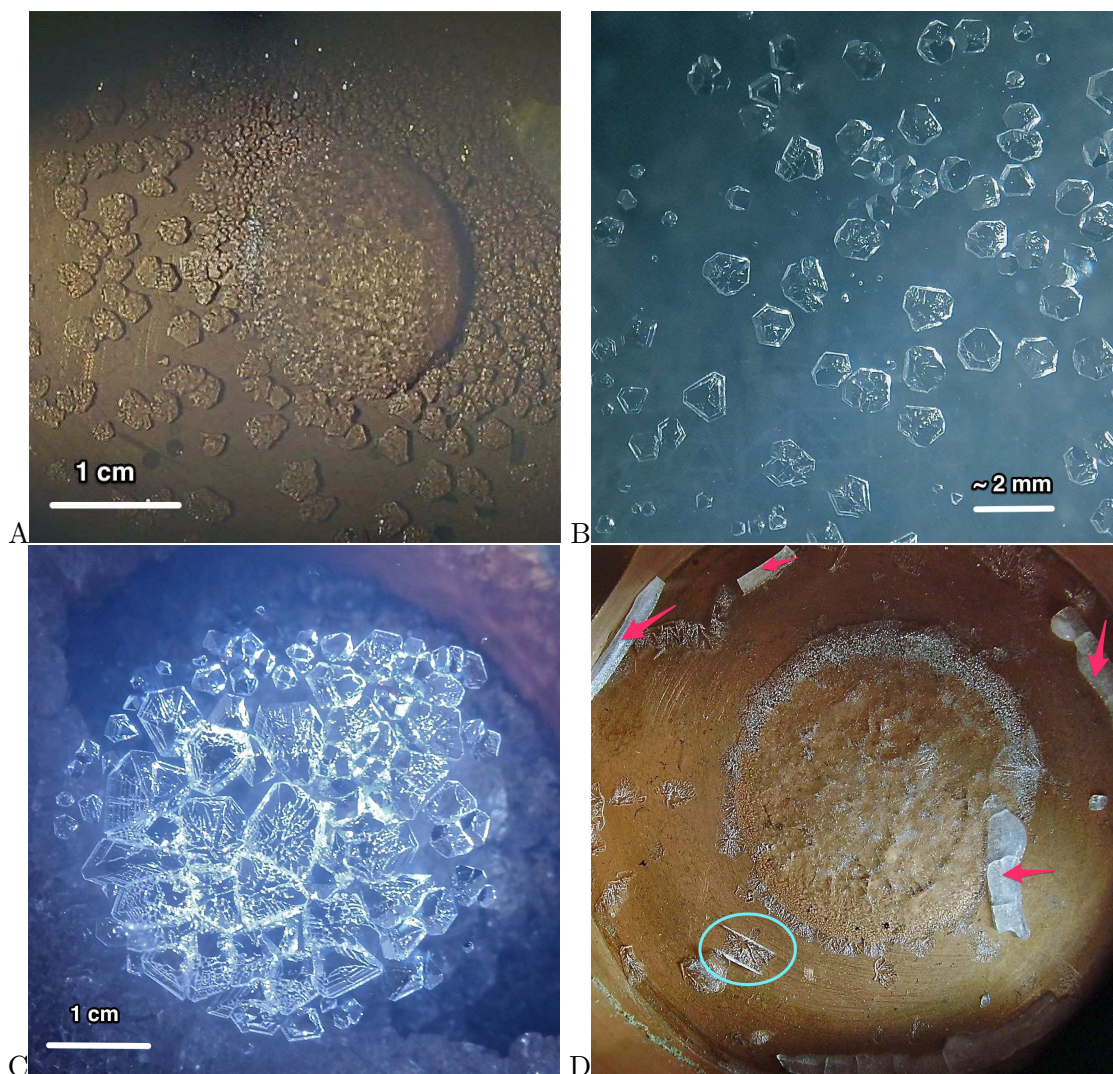


FIGURE 5.16 – Condensation de grains isolés. Vues par-dessus, de condensation au fond de la cellule (A et D) et sur la vitre en saphir de la cellule (B et C). Condensation de grains autour d'un dôme de slab déjà formé (A). Cristaux contre la vitre du couvercle (B) qui grossissent jusqu'à se lier (C). En sublimant, les grains isolés des parois ou du couvercle prennent des formes aérées qui tombent au fond (D). Sur cette dernière image, le cercle bleu repère un de ces feuillets tombés; les flèches rouges repèrent des morceaux qui ne sont pas du CO₂ solide mais de la graisse cryogénique utilisée pour l'étanchéité du couvercle qui est tombée.

d'un matériau qui perturberait la diffusion homogène de température par le fond en cuivre. En effet l'influence d'une couche de poussières est double : en formant un isolant thermique au fond d'une part, et en agissant comme noyaux de nucléation d'autre part.

Pour accentuer la rugosité, ce sont des grains grossiers de basalte qui ont été sélectionnés : de quelques micromètres à près de trois millimètres, ces grains de tailles variables ont en outre une structure poreuse. Plusieurs grammes de minéraux ont été disposés au centre de la cellule, recouvrant en grande partie le fond. Après avoir refermé le montage, fait le vide dans la cellule et l'enceinte puis mis en route le cryostat, il s'est malheureusement avéré que les vibrations entraînées par le cryostat affectent notablement la distribution des fragments. Ceux-ci ont tendance à être déplacés vers les bords; la condensation a donc encore eu largement lieu à même le cuivre, comme on peut le voir sur les deux premières images de la Figure 5.18. La

formation de glace sur un même choix de minéraux a été testée pour deux températures de cellule distinctes :

* -126 ° C, pour une pression d'équilibre entre 5 et 6 mbar (Températures effectivement observées : $T_{centre} = -126 \pm 0,5$ ° C ; $T_{bord} = -124$ ° C à 0,1 ° C près), et

* -110 ° C pour tester l'influence éventuelle de la température sur la structure de la glace.

Dans les deux cas le débit d'entrée du CO₂ a été fixé à 6 sccm.

Résultats Au premier abord, le début de la condensation semble ne pas être influencé par la présence de minéraux. La fine couche transparente formée les premières heures a une forme de disque bien circulaire alors que les minéraux sont répartis de façon hétérogène, ayant été déplacés largement dans une direction particulière. La glace se forme au pied des grains et les recouvre par la base au fur et à mesure que le disque de slab s'épaissit. La condensation se produit préférentiellement sur le cuivre, entre les grains minéraux qui ont une température légèrement supérieure. La glace forme une petite cuvette autour d'eux. Progressivement la glace englobe les grains. De la réflexion spéculaire en surface donne à la glace un aspect brillant lors de l'observation latérale (donc à grand angle de phase).

La progression horizontale est similaire à celle vue précédemment pour la condensation sans substrat minéral. Le disque de CO₂ solide s'étale, mais plus d'un jour après il n'atteint pas encore les parois. Lorsque la hauteur de glace dépasse le basalte, la surface du condensat montre un aspect moins lisse que lors de la formation en l'absence de minéraux. Les grains de glace prennent une apparence particulièrement anguleuse grâce à des facettes plus larges et très inclinées pour la plupart. Cela est surtout observé pour la température de condensation -126 ° C. Des variations nettes de la texture de surface sont apparues selon ce paramètre. L'autre température utilisée ultérieurement aboutit à une surface de slab moins anguleuse, à l'aspect visiblement plus lisse. A -110 ° C les facettes sont visiblement moins grandes. Elles sont aussi globalement moins inclinées les unes par rapport aux autres, laissant donc apparaître moins de défauts cristallins (les trous pyramidaux cités précédemment). La température supérieure tend à favoriser l'arrangement des cristaux entre eux lors de leur formation. La transparence du slab est similaire dans les deux cas étudiés, seule la différence de texture de surface est observée.

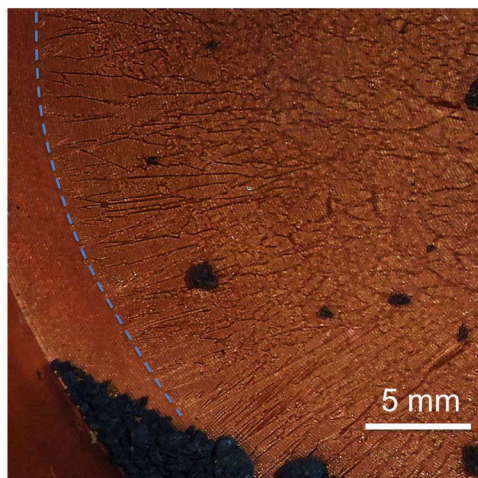


FIGURE 5.17 – Cristaux allongés en bordure de condensat. Condensation directe de gaz sur minéraux, température -126 ° C. Les pointillés bleus repèrent la bordure de la glace.

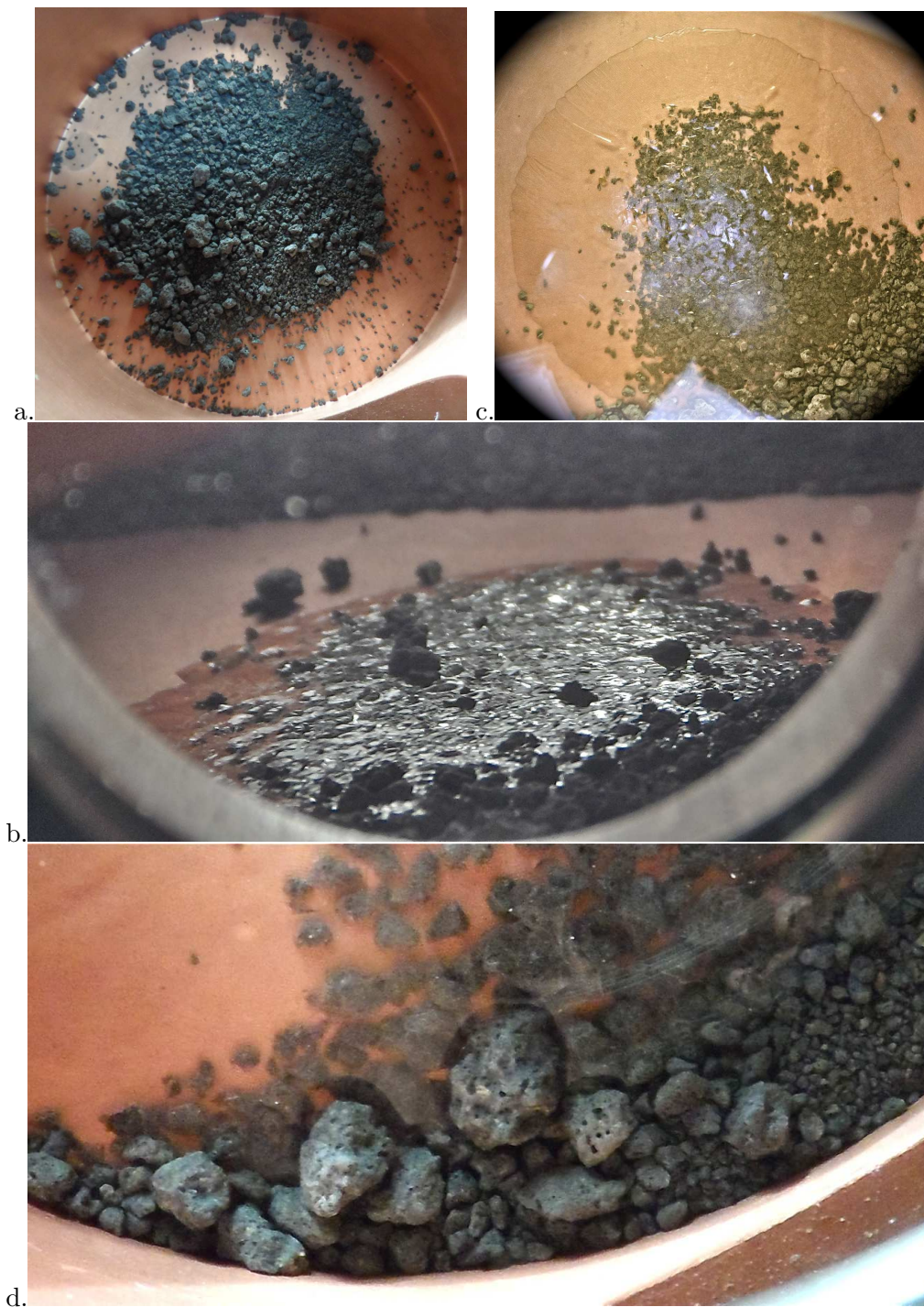


FIGURE 5.18 – Condensation de CO₂ sur minéraux. a : Grains grossiers de basalte placés dans la cellule; b : Progression verticale du slab autour des plus gros fragments; c : Slab en formation sur le basalte; d : Zoom sur la glace atteignant les grains de roche du bord, on distingue la légère dépression au contact du minéral de la surface de la glace en train de croître; (a et c : vu de dessus; b, d : vue latérale)

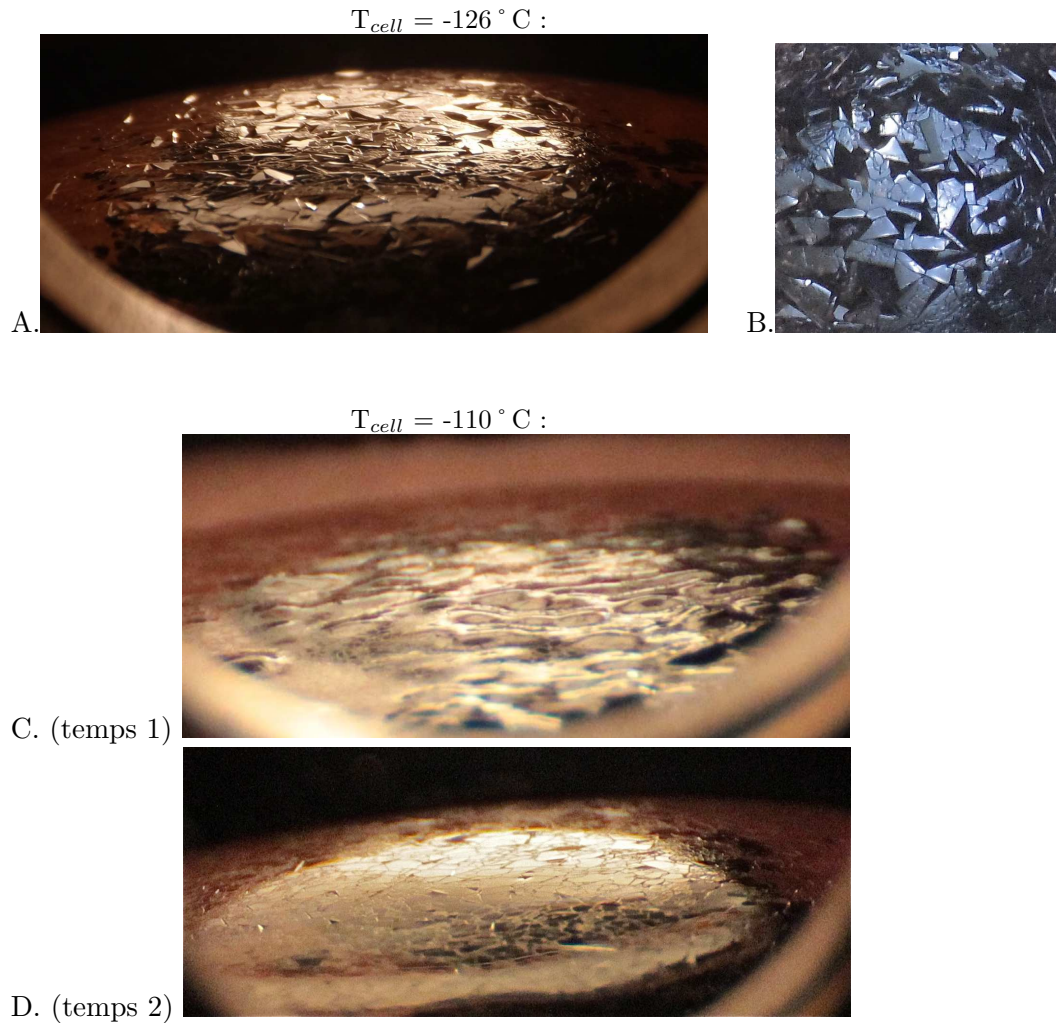


FIGURE 5.19 – Surface du slab de glace pour deux températures de condensation sur minéraux : -126°C pour A et B ; -110°C pour C et D. A. : vue latérale de la surface peu lisse, B. : vue en plongée du sommet, montrant de nombreux trous triangulaires créés par l'arrangement peu régulier des facettes de grains. C. : vue latérale lorsque l'épaisseur de glace recouvre à peine les grains de basalte, de légères bosses en surface traduisent le relief des grains minéraux ; D. : à un temps ultérieur la condensation a formé un dôme de slab lisse, le relief du substrat n'est plus perceptible et les trous de surface sont moins abondants qu'en A et B. Les tailles des cristaux paraissent similaires à celles obtenues à -126°C , mais elles semblent plus petites qu'avec une condensation sans minéraux.

Ainsi, d'une part à -126°C la surface de slab condensé sur minéraux a un aspect nettement plus chaotique que sans minéraux, d'autre part à plus haute température cette différence est moins prononcée. La rugosité du substrat et la température de condensation sont deux paramètres à prendre en considération.

Les conséquences du pompage ou de l'apport de chaleur à la glace condensée sur le basalte sont abordées plus loin, dans le paragraphe consacré à la sublimation de slab (cf. 5.2.3).

5.1.5 Discussion

L'injection de gaz CO₂ pur dans la cellule froide et initialement sous vide primaire permet la formation d'un slab de glace. Sa texture est alors particulièrement homogène et lisse, seuls des joints peu creusés en surface délimitent les cristaux, de taille millimétrique pour la plupart. Avec un débit contrôlé de l'ordre de l'unité sccm, le condensat croît progressivement en conservant une surface lisse. C'est une couche similaire de glace compacte et transparente qui a été formée par Portyankina *et al.* (2011), qui présente également des structures de grains polygonaux millimétriques. Le dispositif qu'ils utilisent, dans des conditions de température et pression comparables à celles employées ici, contraint un débit d'apport de CO₂ limité qui ne permet pas de former des échantillons plus épais que quelques millimètres.

L'expérience CARBON-IR offre une perspective nouvelle à l'étude de la glace de CO₂ grâce à des échantillons jusqu'à 25 mm d'épaisseur. Ils permettent d'observer le condensat lorsqu'il devient plus haut que la longueur caractéristique d'un grain. En particulier, dans plusieurs expériences menées ici des cristaux isolés apparaissaient sur le fond pour ensuite se rejoindre lorsque la condensation continuait sur le fond de la cellule, au-delà de quelques millimètres d'épaisseur. En outre, les échantillons de slab épais montrent que la structure des cristaux au début de la condensation est relativement conservée au cours de l'épaississement. En effet, l'échantillon croît par condensation progressive en surface ; la matière apportée est condensée en respectant la forme des grains à la surface. Ils prennent alors au cours du temps une forme de colonne. Les expériences réalisées sur des fragments de roches montrent un résultat similaire, et ces grains minéraux ne perturbent pas beaucoup la formation de slab dès que son épaisseur dépasse sensiblement l'échelle de rugosité de la couche minérale. Les grains du slab formés sur minéraux semblent être plus petits que ceux du slab "pur", toutefois la faible épaisseur relative des condensats sur minéraux n'a pas permis la mesure des grains de glace en surface comme cela a pu être fait avec le slab condensé sur le fond vide et qui aurait favorisé la comparaison.

Portyankina *et al.* (2011) ont pu former plusieurs types de couches condensées de CO₂ en fonction de la température. Les condensats varient alors par la texture et la diffusion dans l'échantillon : des flocons et des polygones constitués de cristaux organisés ont ainsi pu être observés, s'éloignant nettement de la transparence du slab. Les expériences CARBON-IR présentées jusque là ont montré des cristaux pouvant être apparentés à ces flocons, mais la structure particulière des polygones n'a pas été reproduite. Des études supplémentaires à différentes températures permettraient peut-être de les observer, et contraindraient une éventuelle dépendance en température qui a été suggérée ici par l'observation des facettes en surface du slab dans les expériences de condensation directe sur minéraux (cf. 5.1.4).

5.2 Evolution et sublimation du slab

La méthode de condensation par entrée de gaz CO₂ dans la cellule permet la formation d'un dôme de glace compacte et transparente. Une fois l'apport de CO₂ arrêté, la forme du slab évolue progressivement pour atteindre l'équilibre ; en surface les cristaux continuent à progressivement se réarranger entre eux. Nous allons maintenant étudier l'évolution de ce slab de glace lorsque des contraintes thermodynamiques externes sont appliquées. Dans un premier temps nous nous intéressons aux effets d'une variation thermique négative. Ensuite est traitée la sublimation de l'échantillon par pompage et augmentation de la température de la cellule.

5.2.1 Effets de variations thermiques fortes

Méthode

Les variations de température imposées à la base de la cellule environnementale se traduisent par un ajustement de la pression en gaz carbonique, le système de CO_2 à deux phases se mettant naturellement à l'équilibre. L'intégration de l'équation de Clapeyron définit les effets des gradients thermiques dans l'échantillon (cf. équation (2.2)). Les conditions utilisées permettent d'assimiler le comportement du CO_2 dans notre système à celui d'un gaz parfait pour appliquer cette équation.

Les effets d'un refroidissement imposé au slab de glace ont été étudiés. La configuration de montage actuelle ne permet pas le refroidissement radiatif tel qu'il existe sur Mars où l'atmosphère ne fait que peu obstacle au rayonnement thermique émis par la surface. Nous avons ici étudié la réponse de la glace compacte à une diminution de la température à sa base. Une baisse de la température de cellule a été appliquée à un petit échantillon de slab formé par condensation gazeuse directe (il s'agit ici d'un autre échantillon que celui présenté dans la première section). Un refroidissement de 3°C a été appliqué alors que la base du slab était à -134°C . Si 3°C peut sembler être une relativement faible variation, à la température initiale particulièrement basse de ce cas, cela représente une baisse de pression relativement importante (diminution d'un facteur 2 environ).

Dans une deuxième étape, l'expérience a consisté à réchauffer le fond de la cellule : augmentation de température de 20°C .

Résultats

Baisse imposée de température Le refroidissement pré-cité a entraîné une contraction immédiate de l'échantillon de glace qui a abouti à une rupture mécanique. Ce phénomène se traduit par un craquellement massif dans son ensemble qui témoigne d'une rigidité certaine du slab : quelques fractures longues séparent le dôme en des blocs grossiers. La perte de transparence qui en résulte est relativement faible. En effet ces fractures grossières sont diffusantes mais par leur faible nombre le slab apparaît toujours majoritairement transparent. Elles ne semblent pas liées directement à la structure des grains individuels. La Figure 5.20 montre un échantillon de slab de glace avant (A) et après (B, C) avoir été soumis à la baisse de température décrite. Les images B et C correspondent au même moment, elles montrent l'influence de la configuration géométrique d'observation. En l'occurrence, vues de dessus les fissures apparaissent clairement sous l'influence d'un éclairage rasant, la lumière étant largement déviée aux interfaces plutôt verticales créées dans la glace. Le rapport des dimensions diamètre/épaisseur de ce slab fin favorise les contraintes de compression horizontale bien que le gradient de température soit vertical. Lors du refroidissement imposé la contrainte de compression au fond crée des fractures au bas du slab sur toute sa surface, et ces fractures se propagent ensuite vers le haut à mesure que le gradient de température vertical se propage dans l'épaisseur de la glace.

Hausse imposée de température L'augmentation de température imposée à la cellule (deuxième étape) se traduit également par une modification évidente du slab. L'image D de la Figure 5.20 montre les conséquences visibles de cette modification, à savoir un craquellement fin à l'intérieur de la glace. De multiples fissures courtes apparaissent dans le corps du slab, elles semblent se situer aux interfaces des cristaux. En effet, l'évolution imposée du gradient thermique dans le slab entraîne la dilatation de la glace et sa fracturation. Les zones les plus favorables pour cela sont les joints des cristaux. Les fissures formées par cette traction

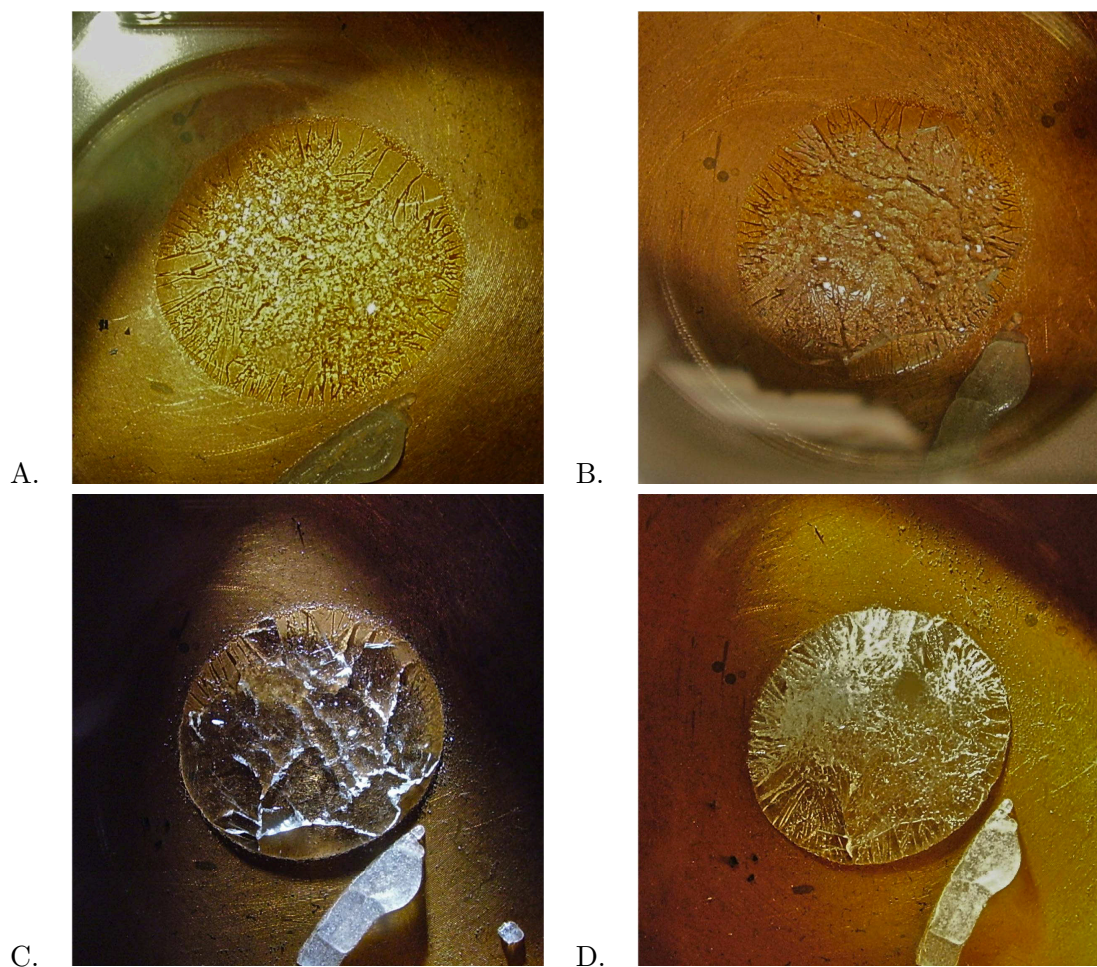


FIGURE 5.20 – Fissures dans la glace causées par des variations de température par la base. A. : petit slab de glace compacte et transparente (diamètre $\simeq 1$ cm), température du fond = -131°C . B. et C. : même échantillon après baisse de température de 3°C , avec des directions d'éclairage différentes. Le faible angle de phase utilisé pour B. ne met pas en évidence les fissures grossières formées par contraction, tandis que la lumière est plus diffusée avec l'angle de phase utilisé en C., plus grand. D. : le même échantillon, photographié avec un angle de phase faible, montre de fines fissures dans son ensemble après augmentation de température de 20°C . L'objet translucide au bas des images est un bout tombé du joint de graisse à vide du couvercle – sans que l'étanchéité de la cellule en soit affectée.

horizontale sont particulièrement fines mais leur nombre important fait perdre au slab sa transparence : la diffusion dans la glace augmente.

Comme dans le paragraphe précédent avec le refroidissement, les fractures par traction sont probablement initiées au fond du slab, là où le gradient de température débute et est le plus fort, créant ainsi des contraintes mécaniques fortes. Les fissures se propagent ensuite vers le haut au fur et à mesure que le gradient de température s'établit dans tout le slab.

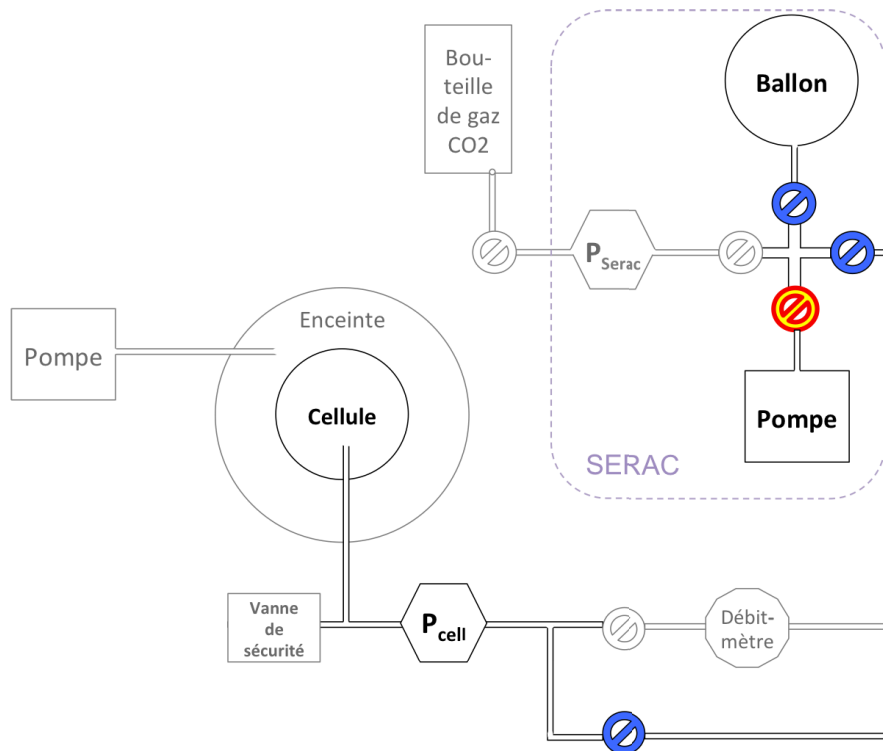


FIGURE 5.21 – Schéma du montage pour la sublimation de slab de glace par pompage modéré. Cette figure reprend les éléments de la Figure 3.17. Les vannes (cercles barrés) en bleu sont ouvertes, celle en jaune est la vanne dont l'ouverture est réglée pour moduler l'intensité du pompage dans la cellule.

5.2.2 Effets du pompage dans la cellule

Méthode de pompage à vitesse contrôlée

Le slab dont la condensation a été présentée en section précédente a été sublimé par pompage avec un débit modéré, sans appliquer de modification de température au fond (donc à $T = -110^\circ \text{C}$). Le contrôleur de débit placé dans le montage ne pouvait pas être utilisé car ne fonctionnant que dans un sens, en l'occurrence celui de l'injection dans la cellule. En outre, à $T = -110^\circ \text{C}$ la pression dans la cellule serait insuffisante en amont d'un contrôleur de débit tel que celui que nous utilisons (cf. caractéristiques techniques en 4.1.6). Pour le contrôle du débit de sortie nous avons alors eu recours à l'ouverture modérée d'une vanne située entre la pompe (pompage primaire de SERAC dans ce cas) et la cellule. En reprenant le schéma du dispositif expérimental présenté au Chapitre 3 la Figure 5.21 illustre le dispositif utilisé pour cette phase de sublimation par pompage. La vanne utilisée est la plus proche de la pompe ; son ouverture plus ou moins large par simple vissage est choisie pour avoir un débit de pompage beaucoup plus faible que celui obtenu directement avec la pompe primaire. Tout au long de la sublimation présentée dans cette section, jusqu'à la disparition complète de l'échantillon, le pompage est en marche (on ne peut donc pas connaître la valeur du débit de sortie du gaz). Le ballon en verre de SERAC reste ouvert dans le montage, et entre la pompe et la cellule le vissage de la vanne n'est pas modifié : elle reste ouverte au réglage sélectionné.

L'enregistrement de la pression dans la cellule, mesurée lors de la sublimation par pompage est présenté en Figure 5.22, la vitesse initiale de baisse de pression est 1,13 mbar par minute environ. Lors de l'ouverture de la vanne de pompage, la pression dans la cellule chute très

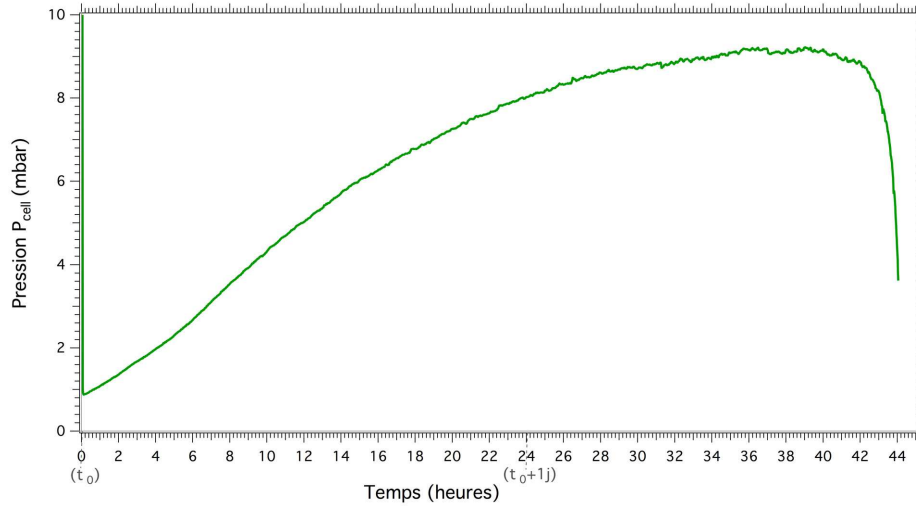


FIGURE 5.22 – Evolution de la pression dans la cellule lors du pompage à vitesse modérée du slab de glace. Vitesse de pompage sélectionnée initialement : $-1,13$ mbar environ par minute dans la cellule. Enregistrement d'une valeur de pression par minute, mesurée par le capteur Baratron désigné par P_{cell} sur la Figure 5.21. L'origine des abscisses est l'instant t_0 du début du pompage. Pression avant l'ouverture de la vanne de pompage : 52 mbar (soit $T_{surface} \simeq -107^\circ \text{C}$) ; température constante du fond : -110°C .

vite. Elle remonte progressivement en conservant un équilibre entre flux de sublimation et flux de pompage. L'enregistrement de pression dans la cellule montre une augmentation de pression lue, de plus en plus lente (Figure 5.22). Elle chute finalement rapidement lorsque le CO_2 solide est épuisé.

Résultats

Avec le débit de pompage modéré la transformation de notre slab a été clairement perceptible à l'échelle journalière. Les effets ont été visibles dès les premières heures du pompage. Ils consistent en un décollement de la base du slab, des évolutions de structure en surface et dans le corps du slab, ainsi que la diminution de volume de l'échantillon, comme nous allons le voir maintenant.

Décollement : Appliqué au slab de glace dont la condensation a été présentée en section précédente, le pompage modéré montre des effets observables à l'œil, à l'échelle horaire ou journalière. On assiste ainsi à une modification de la *couleur* apparente du slab, et des mouvements de rotation sont également observés. Dans la Figure 5.23, où l'instant t_0 correspond au début du pompage, la progression radiale du changement de teinte est bien visible : l'échantillon apparaît lentement plus sombre, depuis les bords vers le centre. La Figure 5.24 illustre l'évolution de teinte apparente du slab liée au pompage, lors de son observation transversale. Dans cette Figure, la configuration d'observation d'une photographie à l'autre varie légèrement, cependant la même lampe est utilisée pour l'éclairage depuis la fenêtre arrière et aucun traitement particulier de teinte ou de saturation n'est appliqué. Le mouvement de rotation est observé après. Il est assez lent, il faut plusieurs heures pour un quart de tour (cf. images H à K de la Figure 5.23). Le mouvement n'est pas continu, en particulier le dôme ne fait pas de tour complet ; on observe un retour en arrière avant que la rotation n'atteigne 180° . Ce retour en arrière est plus limité, puis le slab se stabilise plusieurs heures. Par la suite

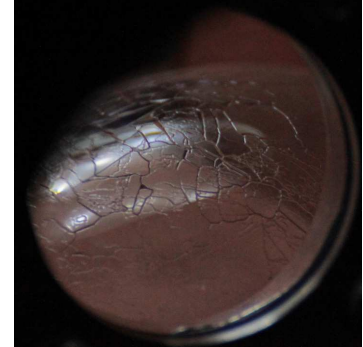
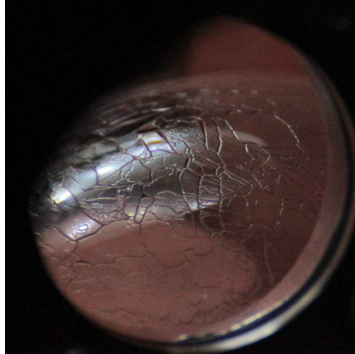
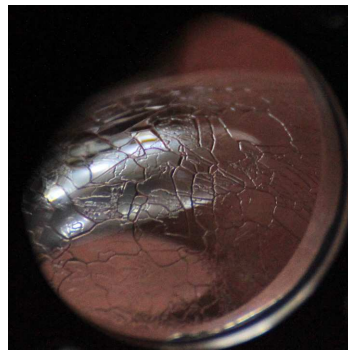
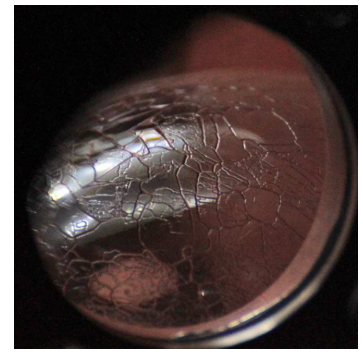
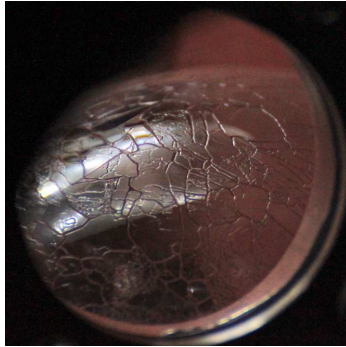
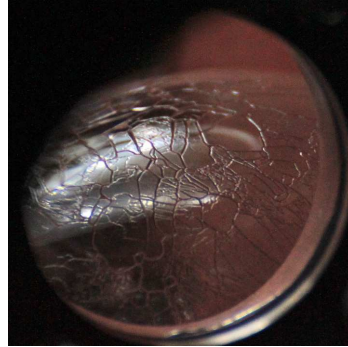
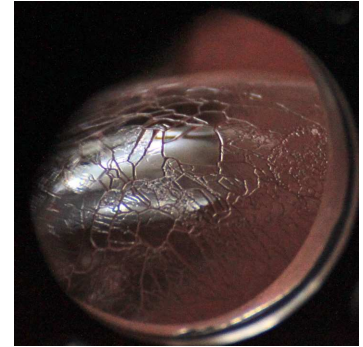
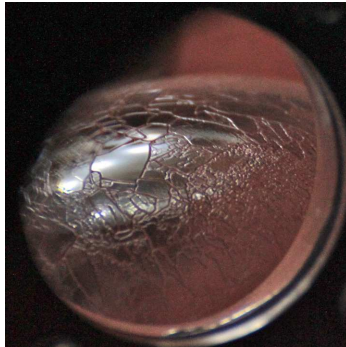
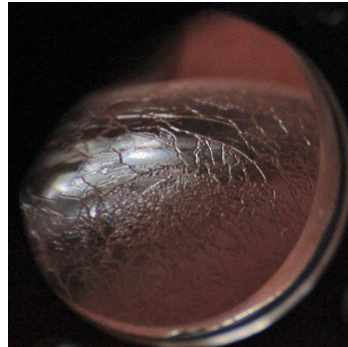
A. Temps t_o B. $t_o + 2h10$ C. $t_o + 3h10$ D. $t_o + 3h50$ E. $t_o + 4h10$ F. $t_o + 4h30$ G. $t_o + 4h50$ H. $t_o + 5h10$ I. $t_o + 5h30$ J. $t_o + 5h50$ K. $t_o + 6h10$ 

FIGURE 5.23 – Vue latérale du slab soumis à du pompage. A. : début du pompage contrôlé dans la cellule. Le décollement progressif, des bords vers le centre, est visible de B. à H (rétrécissement de la zone claire correspondant à l'adhérence au cuivre). Les grains différents au premier plan de H., I., J., K. témoignent de la rotation du slab qui s'ensuit. Chaque image est indiquée avec son temps de sublimation : t_o désigne le début du pompage.

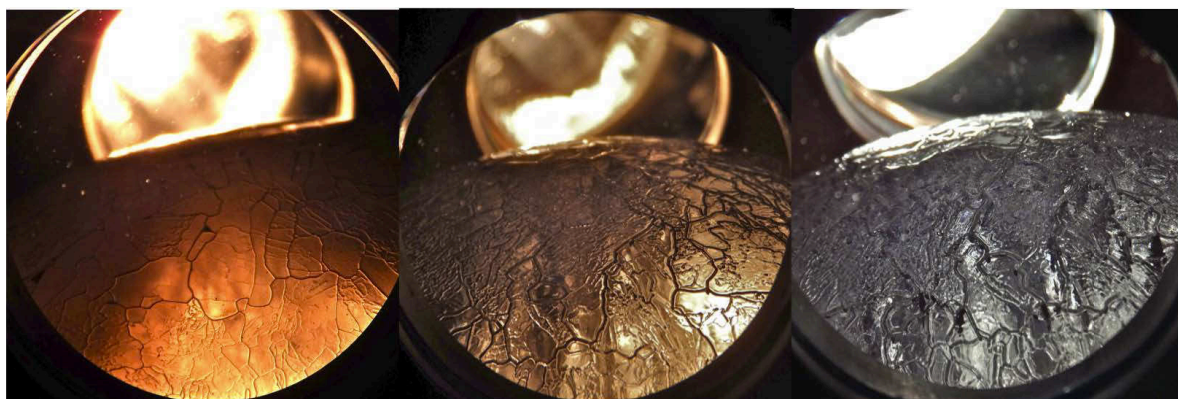


FIGURE 5.24 – Evolution de teinte du slab observé transversalement, lié à la sublimation par pompage. Image de gauche : juste avant la mise en route du pompage ; les deux suivantes : en pompage, à $t_o+17\text{h}40$ et $t_o+1\text{j}+2\text{h}30$ respectivement. L'éclairage par la lampe halogène vient de l'arrière plan ; les angles d'incidence et de vue varient légèrement d'une image à l'autre cependant aucun traitement particulier de la saturation n'est appliqué aux photographies qui montrent les effets de la perte de contact entre la glace des parois en cuivre.

quelques mouvements de rotation, aller et retour, sont observés mais à des angles de rotation très faibles seulement.

Ces deux observations sont les manifestations d'un même phénomène, le décollement de la base de l'échantillon.

Ce décollement s'explique par une sublimation de la glace au contact du cuivre, mais pas dès le début du pompage car ce n'est pas alors le lieu le plus favorable à la sublimation. En effet, au commencement du pompage le fond est la zone la plus froide de la cellule. Une température constante y est maintenue par conduction depuis le cryostat, contrôlée par la résistance chauffante placée sous la cellule. Le pompage affecte en premier lieu les surfaces les plus chaudes, donc le haut de l'échantillon. La sublimation est un phénomène endothermique. Le résultat de ce prélèvement de chaleur est qu'à un moment la température de surface de la glace va devenir inférieure à celle du fond. Ainsi, la sublimation va se déplacer progressivement sur les bords du slab et le décoller en désolidarisant les grains au contact du cuivre. Le processus est schématisé en Figure 5.25. La sublimation commence par refroidir la surface, la pression de saturation de la surface est alors très inférieure à celle du fond (45 mbar). Il y a un gradient de température positif entre la surface et le fond du slab ; au fur et à mesure de la sublimation la température de surface va alors augmenter. Par conséquent le flux de sublimation augmente, c'est pourquoi la pression mesurée dans la cellule augmente comme indiquée sur la Figure 5.22.

Lorsque le décollement se produit le slab perd de sa teinte ocre car l'espace entre la base du slab et le cuivre est alors constitué de gaz CO_2 . L'indice optique de ce milieu diffère de celui de la glace de CO_2 , créant des réflexions supplémentaires à l'interface solide-gaz. Alors que le slab de glace ne diffuse que peu les rayonnements, avec le décollement, le faisceau lumineux qui a traversé le slab est dévié avant d'atteindre le fond en cuivre, et de même lors de son trajet retour. Le slab, qui jusqu'alors apparaissait avec la couleur cuivrée de la cellule, change de teinte. En l'occurrence, la diffusion aux interfaces supplémentaires aboutit à une teinte moins saturée. Il faut noter cependant que le slab de glace en lui-même ne semble pas modifié lors de ce changement apparent. Les variations de conditions d'acquisition des

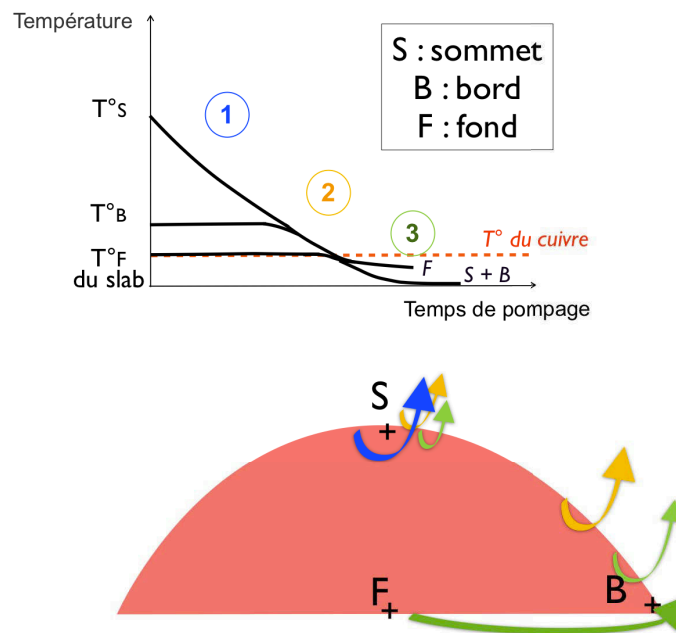


FIGURE 5.25 – Schéma des zones de slab affectées par la sublimation par pompage au cours du temps. Les courbes de température au sommet, bord et fond du slab sont schématisées et distinguées en trois étapes illustrant l'évolution de l'étendue de glace soumise à sublimation (Remarque : les flèches ne sont que sur un côté du slab mais le phénomène est symétrique autour du centre). Le fond en cuivre est maintenu à température constante, la base du slab a initialement cette température ($T_F(t_o)$). Suite au décollement, la température de la base du slab devient inférieure à $T_F(t_o)$, toutefois cette baisse est limitée par l'apport de chaleur par le cuivre à proximité, ce qui n'est pas le cas de la surface du slab (sommet et bord) dont la température baisse alors plus fortement.

photographies en Figure 5.24 ne permettent pas d'étudier très précisément le changement de teinte, cependant celui-ci est qualitativement clair et témoigne de l'espace qui se crée entre l'échantillon de glace et le cuivre (en plus d'éventuelles modifications internes de la diffusivité dans le slab, voir ci-dessous).

La rotation du dôme de glace sur lui-même est provoquée par la sublimation à la base lorsqu'elle fait perdre totalement au slab son adhérence au cuivre ; les vibrations du cryostat provoquent la rotation. Le slab étant de porosité nulle (ou pouvant être considérée comme telle) le transport de la phase gazeuse résultant du réchauffement doit se produire le long du fond en cuivre et non à travers les pores dans la glace. On peut envisager que cette couche de gaz favorise le décollement et la rotation. La meilleure stabilité du slab après la forte rotation initiale montrée par les images de la Figure 5.23 peut provenir d'une couche gazeuse moins importante à la base du slab lorsque celui-ci se refroidit par sublimation.

Evolution de la structure du slab : D'après ce que nous venons de voir, après plusieurs heures de pompage contrôlé le slab est particulièrement transparent. Il semble qu'on voit encore plus à travers le dôme qu'on le pouvait à la fin de la condensation. Le décollement du slab par rapport au cuivre apparaît comme la cause essentielle de cette évolution. Par la suite et plus lentement, l'observation latérale avec éclairage par le haut montre que le slab perd progressivement l'aspect sombre qu'il avait acquis peu avant lors de sa perte d'adhérence (cf. Figure 5.26).

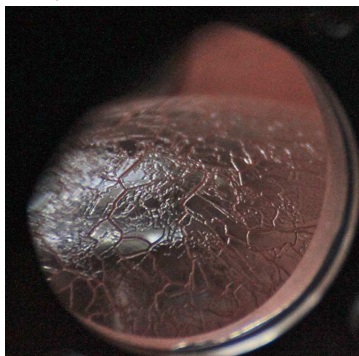
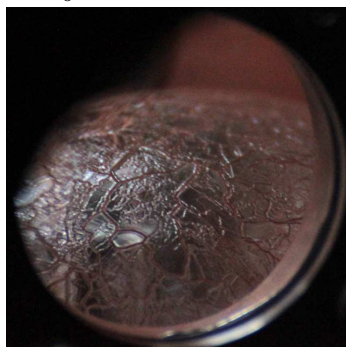
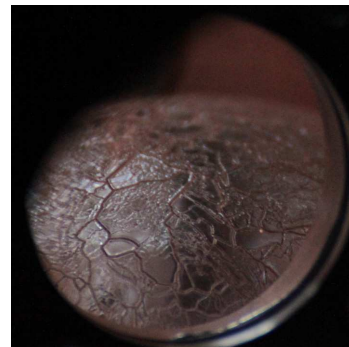
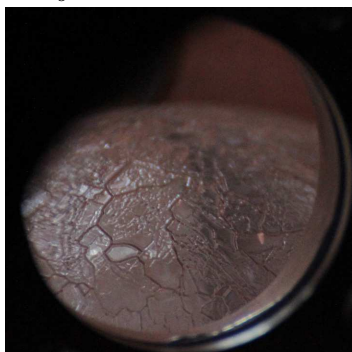
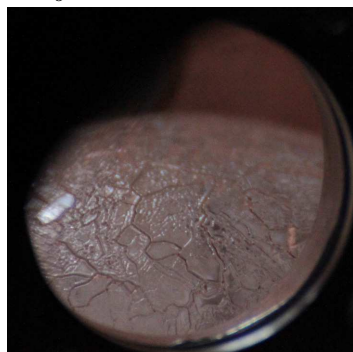
L. $t_o + 12\text{h}10$ M. $t_o + 15\text{h}30$ N. $t_o + 16\text{h}30$ O. $t_o + 18\text{h}50$ P. $t_o + 21\text{h}10$ 

FIGURE 5.26 – Vue latérale du slab soumis à du pompage, suite de la Figure 5.23. Le slab prend une teinte de moins en moins saturée.

La perte de saturation de la couleur au cours de la sublimation semble coïncider avec l'observation de fractures verticales au sein du slab. Elles se présentent comme des traînées diffusantes dans la glace. Elles ne semblent pas associées aux interfaces de grains et ont une répartition hétérogène sur tout le slab. Aussi, elles ne sont pas nettes : des ramifications sont visibles. Ces fissures sont dues à la contraction du slab lors de son refroidissement par sublimation. Comme elles apparaissent après le décollement du fond, il est probable qu'elles se propagent depuis la base du slab. La Figure 5.27 montre ces fissures verticales à deux instants de la sublimation. Elle met en évidence l'augmentation de leur nombre et de leur taille : certaines apparaissent millimétriques avant de relier la surface et la base du dôme. On assiste ainsi à une augmentation de la diffusion dans le slab, le rayonnement étant dévié au niveau de ces fractures autour de zones de glace transparente de plus en plus petites à mesure que la sublimation par pompage s'effectue.

Quant à l'évolution de la surface du slab, on peut noter le creusement des joints de grains clairement observé au fil du temps (cf. Figure 5.24). En plus de ces sillons de plus en plus marqués, le pompage crée en surface de très petites cavités qui doivent correspondre à des zones locales de fragilité des facettes des cristaux.

Sublimation finale de l'échantillon : Après décollement et diminution apparente de transparence, la sublimation se poursuit sous l'influence du pompage, toujours au même débit choisi. Elle affecte principalement le dessous du slab. Cela est mis en évidence par le suivi des grains en surface de la glace qui ne semblent que peu ou pas évoluer, mis à part le creusement des joints. La sublimation doit cependant continuer à se produire en surface du slab. Il y a compétition entre le dessus et le dessous quant à la localisation du point froid limitant la sublimation. La base du slab est défavorisée car le cryostat, malgré un contact thermique cuivre-glace altéré, lui impose une température fixe et donc lui apporte de la chaleur. La sublimation du fond ne peut donc pas amener à une température nettement plus basse que

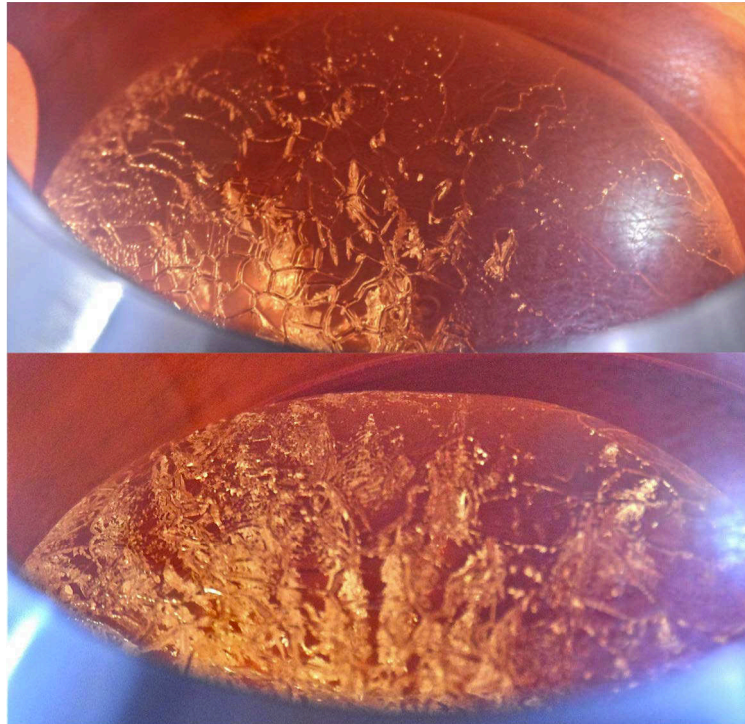


FIGURE 5.27 – Fissures verticales épaisses dans le slab. Vue en plongée, éclairage latéral. En haut : à $t_o+17h40$, en bas : à $t_o+1j+2h30$ de pompage (mêmes instants que les deux dernières photographies de la Figure 5.24).

celle imposée via le cryostat, contrairement à la surface qui est plus libre de ce point de vue thermique.

Dans le cas de notre expérience, après presque deux jours de pompage contrôlé le slab a fortement rétréci, il n'en reste plus qu'un dôme de trois millimètres d'épaisseur au maximum, reposant sur moins de la moitié de l'aire du fond. Cette surface moindre explique que la perte de hauteur de slab est accélérée au cours des dernières heures précédant sa disparition totale (cf. Figure 5.28). Cette sublimation finale est associée à une baisse brusque de la pression, comme la Figure 5.22 présentée ci-dessus le montre à partir de quarante-deux heures de sublimation. L'image Figure 5.28.X, après 43 h et 20 mn de sublimation, est la dernière à montrer de la glace dans la cellule, moins de dix minutes plus tard il n'y a plus de solide visible. La pression commence à diminuer alors que du solide est encore présent. L'ouverture modérée de la vanne entraîne que la pression ne tombe pas immédiatement à zéro quand seul le CO_2 n'y est plus qu'à l'état gazeux (avec une ouverture totale de vanne le pompage primaire serait atteint en un temps de l'ordre de la minute).

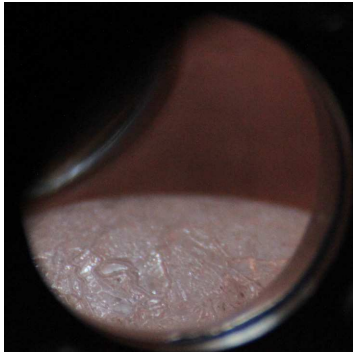
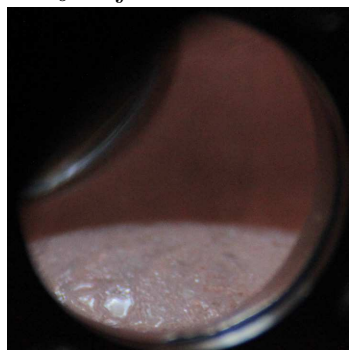
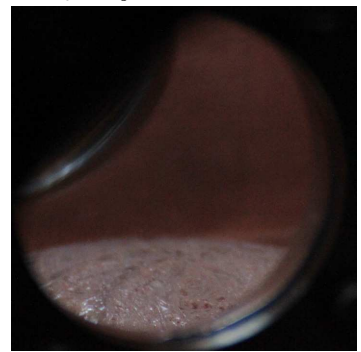
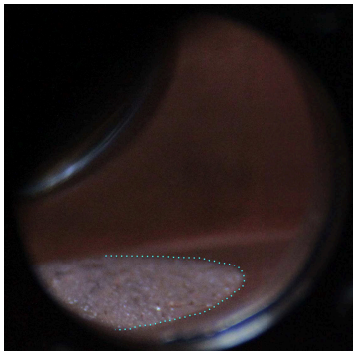
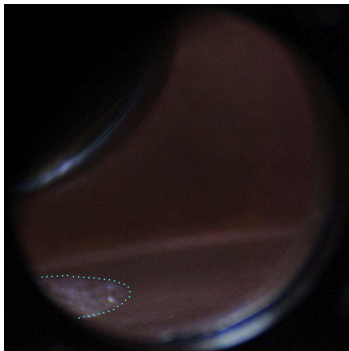
Q. $t_o + 1j + 3h20$ R. $t_o + 1j + 6h40$ S. $t_o + 1j + 10h00$ T. $t_o + 1j + 13h20$ U. $t_o + 1j + 16h40$ V. $t_o + 1j + 18h00$ W. $t_o + 1j + 18h40$ X. $t_o + 1j + 19h20$ 

FIGURE 5.28 – Vue latérale du slab soumis à du pompage, suite de la Figure 5.26. Sublimation de l'échantillon jusqu'à sa disparition.

5.2.3 Cas particulier : sublimation en présence de minéraux

Pompage ou chauffage de l'échantillon La sublimation par pompage d'un slab condensé sur du basalte (cf. 5.1.4 plus haut) met en évidence que les grains minéraux sont des lieux privilégiés de sublimation. Après quelques heures de pompage les effets sur le slab sont visibles par une baisse de hauteur et une perte de matière sur les bords, en particulier au contact des minéraux qui avaient migré sur les bords de la cellule. Certains petits grains de roche sous la glace ont créé des cavités autour d'eux (Figure 5.29.A). On voit également quelques petites cavités sans y distinguer de minéraux dedans, peut-être trop petits pour être aperçus. Ces minuscules grottes sont toutefois peu étendues. Le décollement du slab par pompage s'effectue aussi par la progression d'une couronne (depuis les bords vers le centre comme observé en l'absence de minéraux), qui précède la sublimation autour des grains. Quand la glace sublime autour des minéraux ils acquièrent de la liberté de mouvement. Sous l'impulsion des vibrations du cryostat, on peut observer dans notre montage que les petits grains bougent sous le slab en créant des tunnels transparents (Figure 5.29.B et C).

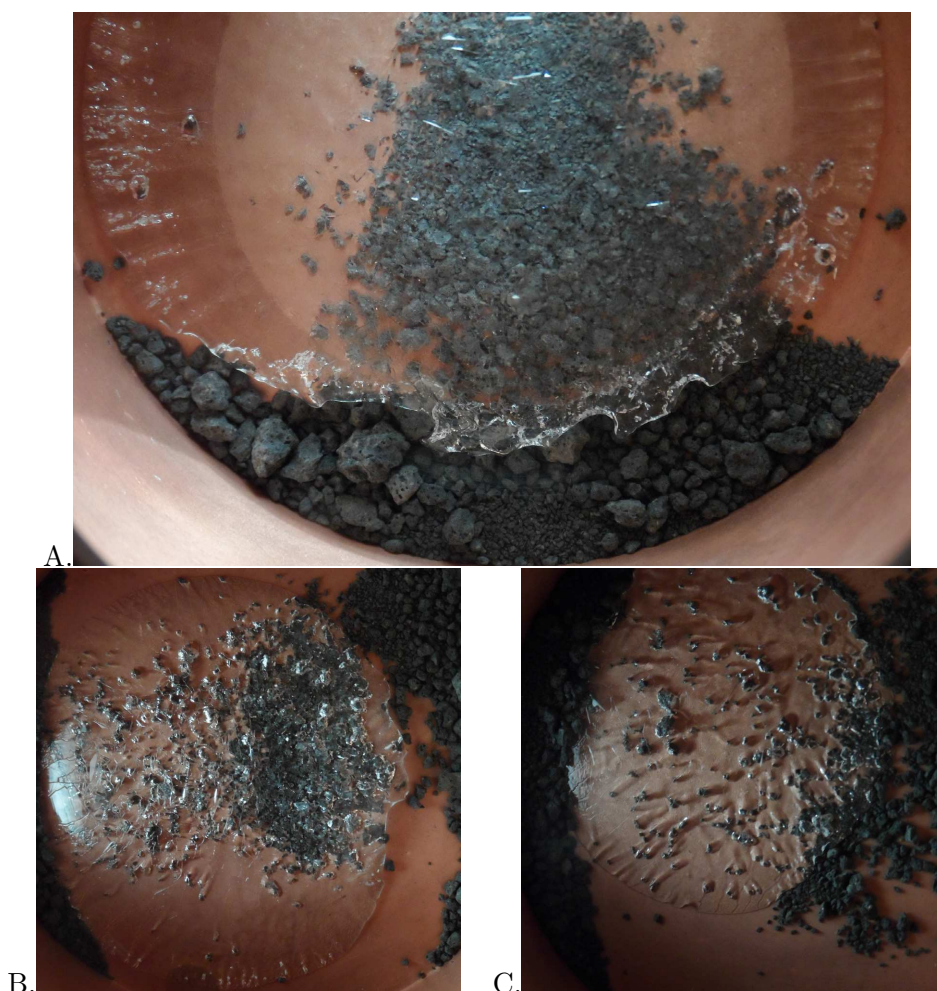


FIGURE 5.29 – Etapes de sublimation par pompage d'un slab formé par condensation gazeuse directe sur minéraux. Des petites cavités apparaissent vers les bords (A) puis plus largement sous le slab autour des fragments rocheux (B). Ceux-ci creusent des tunnels en se déplaçant (C), la sublimation est favorisée à leur contact.



FIGURE 5.30 – Evolution d'un slab condensé sur des minéraux soumis à du rayonnement thermique incident par le haut du montage. Les grains minéraux absorbent le rayonnement transmis à travers la glace transparente, leur émission de chaleur sublime le slab par l'intérieur en le rendant plus diffusant.

Du chauffage par le haut de l'échantillon a été entrepris. En éclairant la surface du slab à l'aide d'une lampe halogène placée à proximité du couvercle des effets sont rapidement perceptibles : un creusement des joints de grains de CO₂ en surface est observé. Le corps du slab est également modifié par cet apport calorifique. Cela se traduit par une augmentation de la diffusion dans la glace au-dessus des minéraux : le slab perd de sa transparence (cf. Figure 5.30).

Interprétation Ces résultats quant à la sublimation de glace compacte sur minéraux par pompage ou apport calorifique montrent l'influence de la présence de substrat granulaire minéral par rapport à la condensation dans la cellule vide. Un paramètre fondamental de cette différence est la conductivité thermique : celle du basalte (environ $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est supérieure à celle de la glace compacte de CO₂ ($\sim 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Dans le cas de la sublimation par simple pompage, comme dans le processus illustré en Figure 5.25, la sublimation se déplace progressivement vers le dessous du slab à mesure qu'elle refroidit la surface. A la base, la glace et les grains de roche qu'elle entoure sont à la température imposée par le cuivre. Cette glace va à son tour être refroidie, plus facilement que les grains minéraux qui deviennent alors les lieux privilégiés de sublimation par leur température relativement plus élevée. De plus, les minéraux restent au contact du cuivre, ce qui limite leur baisse de température dans le temps. La Figure 5.29.A illustre ce phénomène. Cette photographie a été prise lors du pompage alors que la sublimation n'affecte pas encore tout le dessous du slab : la progression est visible par un disque apparaissant plus clair au centre que sur le bord décollé sur un centimètre de largeur environ. Les cavités creusées dans le slab autour de minéraux n'apparaissent que dans cette corolle extérieure. Au centre, la glace est encore à la même température que les grains de roche et on n'observe pas de manifestation de sublimation à la base.

Dans le cas d'apport de chaleur par le haut de la cellule, le rayonnement de la lampe est transmis par la glace jusqu'aux fragments de roche. Ceux-ci, plus absorbants que la glace de CO₂, l'absorbent et apportent de la chaleur au slab qui les entoure. Les conditions d'observations de cette expérience de chauffage n'étaient pour optimales, seule l'observation latérale du fin condensat a pu être effectuée (cf. Figure 5.30). Il est ainsi difficile de déterminer si l'augmentation de diffusion est liée à la formation de cavités autour des grains de roches ou à une sublimation aux interfaces de grains, similaire à celle présentée précédemment (cf. 5.2.1) lors d'une forte hausse de température imposée à un slab sans minéraux. On est effectivement en droit de s'attendre à une sublimation différente que dans le cas de la sublimation par pompage, à cause de valeurs de flux énergétiques différentes affectant les grains de basalte et la

glace, de même que l'absence de décollement modifie la configuration thermique au fond de la cellule.

La lampe apporte de la chaleur à travers la vitre en saphir mais également par conduction le long des parois en cuivre depuis le couvercle. Toutefois la température est toujours maintenue constante au centre du fond de la cellule, ainsi le chauffage des grains minéraux est assurément dû à la transmission du flux lumineux dans la glace jusqu'à eux, plutôt qu'à une augmentation de température par conduction depuis le cuivre.

5.3 Condensation de glace non compacte

La glace compacte et transparente de CO_2 que permet d'obtenir le système expérimental CarboNIR par condensation directe de gaz vient d'être présentée et caractérisée. Je vais maintenant décrire la formation de la glace de CO_2 non compacte, en précisant les conditions qui diffèrent des précédentes et qui ont amené à cette structure distincte de celle du dôme de slab transparent.

5.3.1 Mise en œuvre expérimentale

La glace non compacte dont il est question dans cette partie est d'aspect et de texture différents de ceux du slab obtenu précédemment. L'expérience s'effectue de façon similaire avec la cellule, initialement sous vide et dont la base est maintenue à $T = -126^\circ \text{C}$. La valeur demandée de débit d'entrée est 6 sccm, il est constant sauf en quelques occasions où l'apport est interrompu pour cause de bouchon et/ou pompage dans la cellule (jours 12, 19 puis plus souvent). Pour le slab compact, l'expérience consistait en l'injection de gaz CO_2 seul. Deux paramètres ont participé au condensat particulier présenté ici : la modification des gradients thermiques et la composition de l'atmosphère dans la cellule environnementale.

Ajout d'une base sombre

Un des objectifs initiaux de l'étude de la condensation dans la cellule est la caractérisation spectrale de différentes glaces de CO_2 dans les conditions martiennes, aux longueurs d'onde du visible et du proche-infrarouge. La faible diffusion au sein du slab de glace formé par condensation directe (cf. la première section de ce chapitre) entraîne qu'un rayon lumineux incident est largement transmis par la glace, réfléchi par le fond en cuivre et tout aussi bien transmis lors de son trajet jusqu'au détecteur éventuel. Ainsi, un signal spectral en réflectance contient la signature du métal. Dans le but de s'affranchir du fond en cuivre dans les mesures spectrales, un disque sombre a été placé au fond de la cellule avant la condensation. Ce disque est une pièce de cuivre recouverte de peinture à très forte absorption dans le domaine spectral étudié (cf. 3.2.2). Cette peinture noire mate est appliquée sur une seule des deux faces du disque. La face nue est lisse ; on l'enduit de graisse cryogénique avant sa mise en place afin d'améliorer le contact thermique entre cette pièce et le fond de la cellule. Cependant, cette configuration a vite révélé d'importantes modifications dans la répartition des températures dans la cellule par rapport à celle en l'absence du disque. En effet, le disque et la graisse cryogénique favorisent l'uniformisation des températures du socle où la glace va reposer : on n'observe plus de point froid clairement localisé dans la région centrale du fond de la cellule. La cellule est alors dans une configuration plus isotherme que dans le cas présenté précédemment, le disque sombre permettant d'atténuer les gradients de température dans l'espace au sein duquel la glace va condenser. Cela se traduit notamment par la condensation de cristaux presque autant sur les parois qu'au fond de la cellule, contrairement aux cas précédents pour lesquels le point froid était clairement localisé spatialement.

Gaz non-condensables

Outre cette modification de la répartition des températures, un autre élément déterminant entraîne la formation de glace de structure granulaire et anguleuse plutôt qu'une couche homogène de glace lisse et transparente. Cet élément est la présence de gaz autres que CO₂ dans la cellule. Nous appelons *gaz non condensables* les gaz pour lesquels les conditions de températures et pressions expérimentales utilisées ici ne permettent pas leur condensation. Ces gaz "autres" sont ceux de l'air atmosphérique dans la chambre froide en marche, donc principalement du diazote et du dioxygène. Ils pénètrent par une ouverture très fine et non contrôlée située sur la ligne de montage en amont de la cellule (leur quantité reste relativement faible, la pression totale mesurée dans la cellule est de l'ordre de grandeur de la pression d'équilibre du CO₂). Ils contiennent une part de vapeur d'eau qui pourrait être problématique pour les acquisitions spectrales notamment, cependant les résultats montrent que la présence d'eau reste faible dans la cellule. La configuration du montage qui participe à la formation de bouchons de CO₂ en amont de la cellule a l'avantage de condenser également H₂O (mais seule une très faible fraction de cette glace d'eau peut être entraînée à l'intérieur de la cellule par le flux entrant de CO₂).

5.3.2 Evolution

Condensation de cristaux non-jointifs

Les premiers grains condensés de CO₂ apparaissent isolés les uns des autres (cf. Figure 5.31.A.). La répartition des températures entraînée par la présence du disque noir permet une condensation sur toute son aire dès le début. Les cristaux sont répartis çà et là sur le fond, formés à la faveur de noyaux de nucléation (poussières ou défauts en surface du disque), cf. Figure 5.33. Ces grains initiaux sont les bases de la condensation qui s'ensuit en continuant l'injection de gaz carbonique dans la cellule.

La Figure 5.31 présente l'intérieur de la cellule à six étapes de l'expérience. L'échantillon résultant est relativement *aéré*, constitué de cristaux anguleux aux facettes aisément discernables. En effet elles ne sont pas coplanaires, contrairement au slab précédent dont la juxtaposition ordonnée des cristaux formait une surface relativement lisse (cf. Figure 5.32). L'aspect général est translucide mais pas transparent. Au contraire les réflexions lumineuses sur les facettes donnent à la glace une teinte peu saturée, blanchâtre, qui évolue au cours de l'expérience : tantôt plus grise, tantôt plus réfléchissante (l'échantillon est observé en lumière LED bleutée qui accentue vraisemblablement la couleur grise mais le même éclairage est utilisé tout au long de l'expérience).

Les premiers jours les cristaux ont des structures peu régulières, on n'observe pas de facettes lisses avec des formes géométriques bien définies (Fig.5.31.B). La condensation semble évoluer verticalement, selon des colonnes de cristaux (Fig.5.31.C). Les cristaux grossissent légèrement, on arrive à distinguer des structures cristallines régulières apparaissant avec des formes cubiques (Fig.5.31.D). La condensation étant plus importante au centre de la cellule que sur les bords, le condensat forme progressivement un dôme non compact (Fig.5.31.E) dont le sommet de plus en plus pointu, lui donne finalement une forme pyramidale (Fig.5.31.F). Lorsque le dôme commence à se former, les grains se sont réarrangés : les colonnes ne sont plus perceptibles, le fond n'est pas plus visible à l'œil. Les grains sont alors nettement anguleux, on aperçoit des sommets à angles droits ou presque. On observe des facettes millimétriques rectangulaires, jusqu'à 5 mm environ (cf. Figure 5.32). Les photographies montrent un échantillon d'aspect translucide, à qui la légère diffusivité donne une teinte grisâtre. De près cependant, à l'échelle du cristal, il est assez difficile de distinguer précisément les faces d'un grain à cause de sa transparence. A l'échelle de la cellule la diffusion entraîne que son contenu apparaît

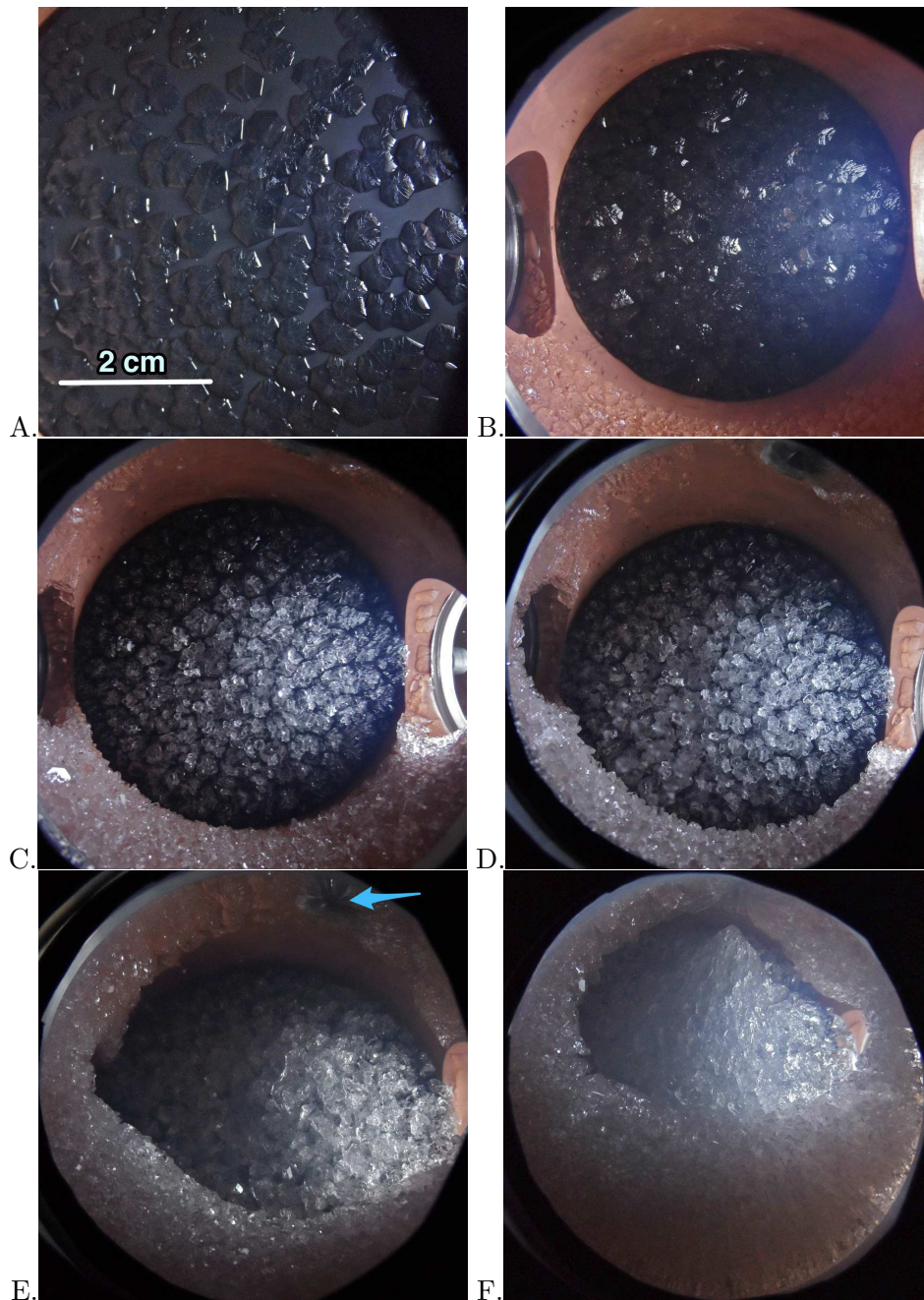


FIGURE 5.31 – Condensation avec le disque en cuivre peint en présence de gaz non-condensables. Vues en plongée avec éclairage latéral (rappel : diamètre de cellule = 8 cm). A. au commencement, croissance de cristaux isolés répartis sur toute la base (zoom sur le fond de la cellule, jour 1) ; B. au jour 3 les cristaux se sont rejoints mais ne forment pas un solide homogène lisse, les grains présentent aussi chacun des structures complexes à multiples facettes ; C. le disque ajouté au fond augmente l'isothermie de la cellule, il y a beaucoup de condensation sur les parois contrairement aux autres expériences (jour 5) ; D. croissance de colonnes hétérogènes de cristaux (jour 6) ; E. la glace évolue en un bloc opaque de gros cristaux d'apparence cubique (jour 14) ; F. le condensat croît en formant une pyramide dont le sommet se rapproche du tuyau d'entrée (jour 25). L'épaisseur des cristaux sur les parois latérales croît tout au long de cette série. Une flèche indique en image E la position du tuyau d'entrée (même localisation sur les autres images).

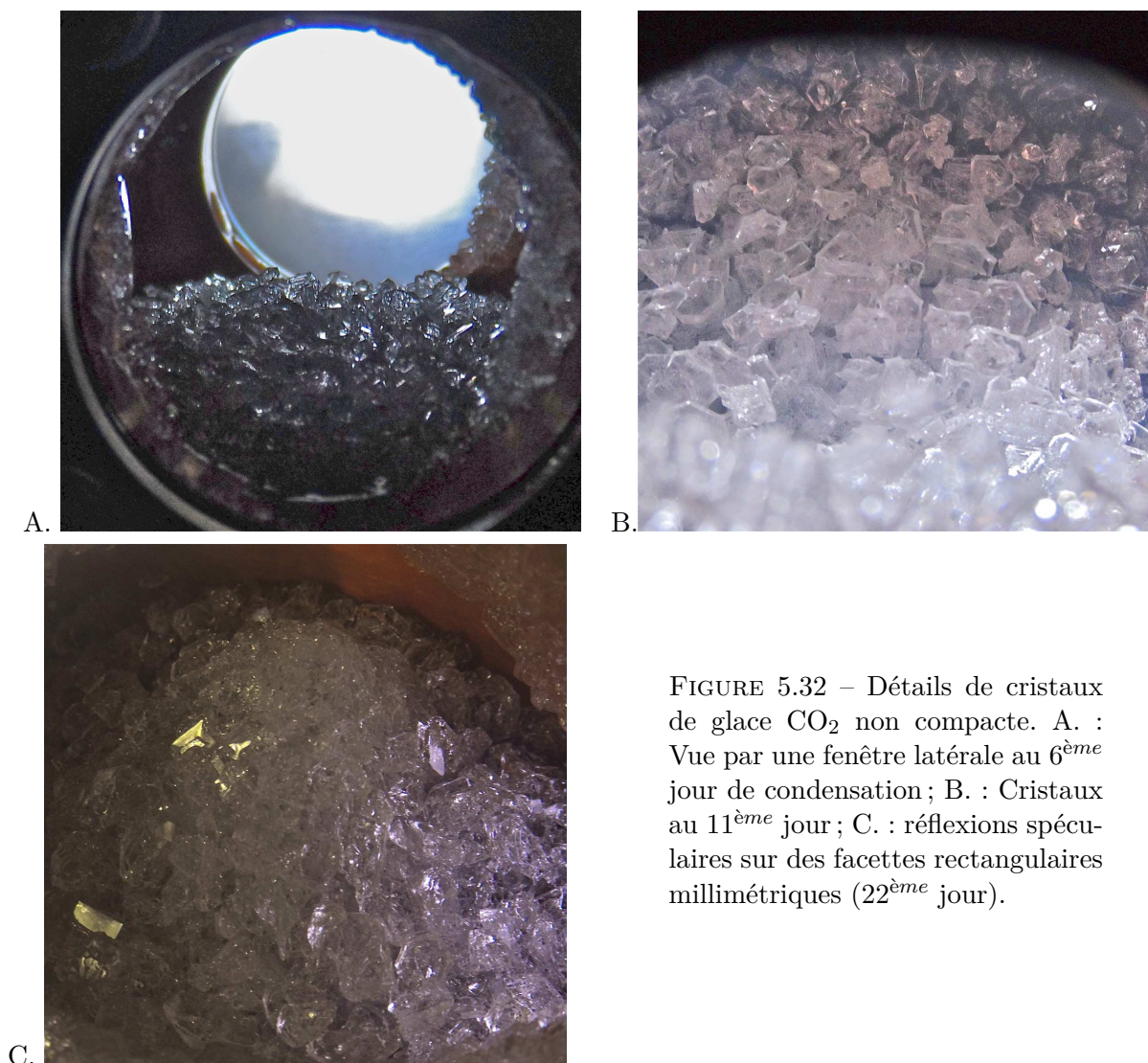


FIGURE 5.32 – Détails de cristaux de glace CO₂ non compacte. A. : Vue par une fenêtre latérale au 6^{ème} jour de condensation ; B. : Cristaux au 11^{ème} jour ; C. : réflexions spéculaires sur des facettes rectangulaires millimétriques (22^{ème} jour).

nettement moins saturé dans les dernières étapes de la Figure 5.32 que dans les premières. Après presque un mois d'expérience plus de la moitié de la cellule était remplie de cette glace non compacte.

La condensation de cristaux sur la paroi verticale en face de l'arrivée des gaz est visible dès les premiers jours. Son ampleur augmente au fil du temps. Au final tout le pourtour de la cellule est recouvert de ces cristaux, plus petits que les grains de l'échantillon principal condensé au centre. Celui-ci se présente sous la forme d'une pyramide dont le sommet est dirigé vers le tuyau d'entrée : la forme de dôme initiale contrôlée par les flux incidents est influencée par la direction d'arrivée du gaz lorsque le slab devient grand (Figure 5.31.F).

Formation tardive de slab

Plusieurs jours après le premier pompage de la cellule (12^{ème} jour), l'observation latérale de l'échantillon révèle au 22^{ème} jour l'existence d'une phase de glace plus dense à la base. Elle se distingue de la glace non compacte par sa transparence : le CO₂ se réarrange entre les cristaux qui deviennent jointifs, les interfaces gaz-solide disparaissent, la diffusion est alors diminuée. La Figure 5.34.A montre que le slab au fond est moins diffusant que les cristaux isolés et sa teinte est conforme à la couleur bleue de l'éclairage utilisé. On remarque dans la glace

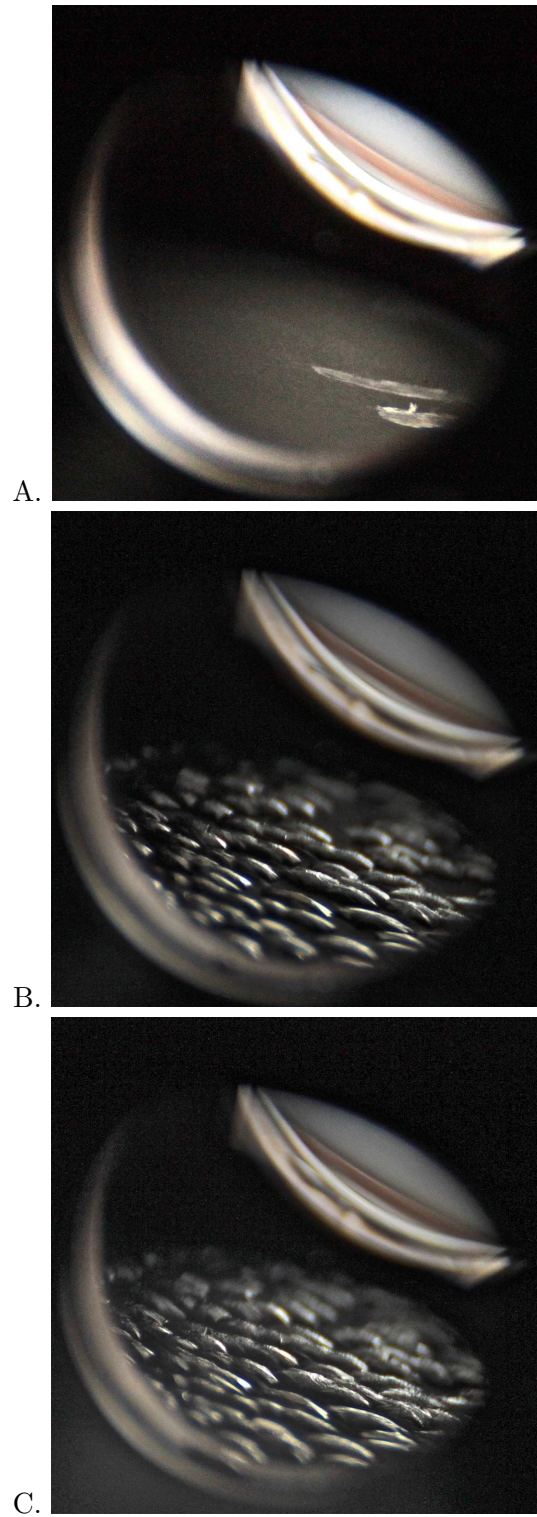


FIGURE 5.33 – Croissance de glace non compacte observée par une fenêtre latérale. A : état initial, le disque peint avant le début (noté t_o) d'apport de gaz CO_2 . B et C : premier jour (J1) à $t_o+3\text{h}45$ et $t_o+6\text{h}30$ respectivement.

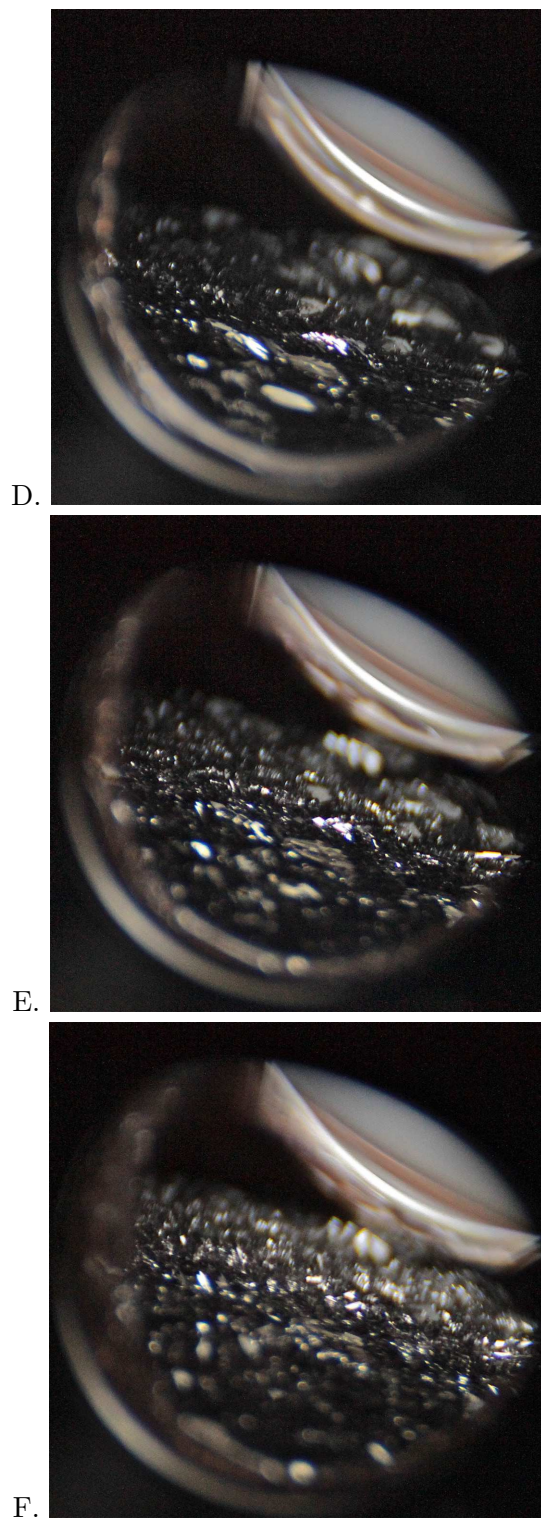


FIGURE 5.33 (suite) - D : jour J3, E : J4, F : J5.

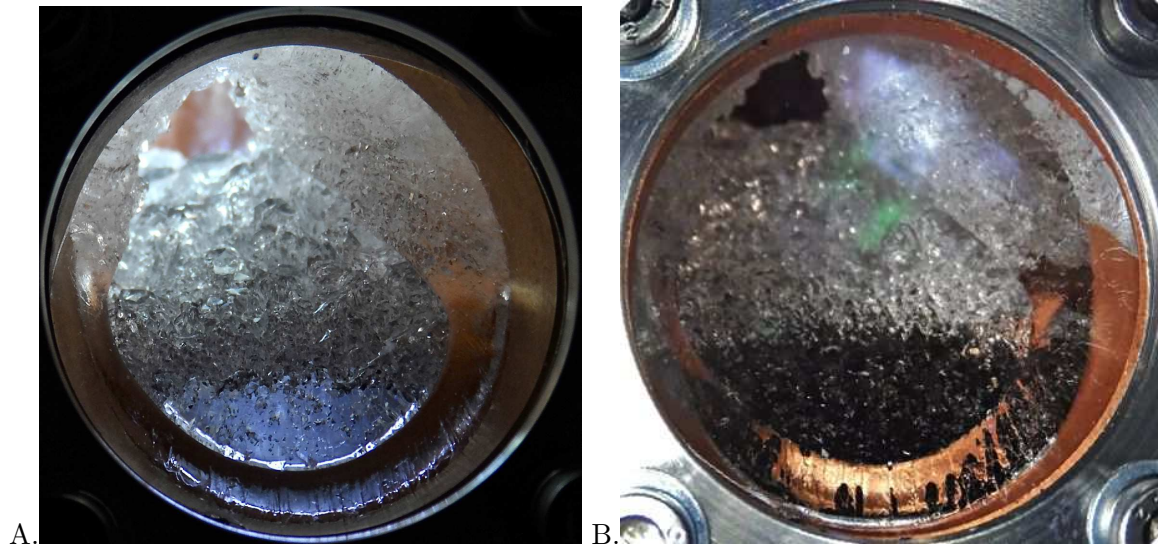


FIGURE 5.34 – Slab formé a posteriori dans l'échantillon de glace CO_2 cristalline non compacte. Le long de la fenêtre latérale des zones particulièrement diffusantes dans la glace apparaissent noires. Vues latérales avec : A. éclairage par dessus au 25^{ème} jour, B. éclairage depuis une direction similaire à l'observation au 27^{ème} jour.

transparente quelques imperfections, de nombreuses petites zones de diffusion aléatoirement présentes dans la phase compacte.

A faible angle de phase, la faible diffusion dans le slab lui donne un aspect très sombre car très peu de lumière incidente est réfléchiée vers la direction d'observation, comme cela apparaît sur la Figure 5.34.B. Cette dernière image montre au premier plan des taches sombres dans la glace transparente condensée sur le rebord de la niche latérale, similaires à l'observation de la Figure 5.14.E au paragraphe 5.1.3. Ce sont des zones de très forte réflexion, au niveau d'interfaces ouvertes de grains (CO_2 solide-gaz- CO_2 solide). Elles apparaissent noires car la lumière incidente (dans ce cas éclairage et observation proviennent presque de la même direction) est totalement déviée à ces interfaces, vers une ou des directions différentes de l'observateur. De même, la lumière provenant de l'arrière-plan et rencontrant ces zones n'atteint pas l'expérimentateur. L'angle critique Θ_c d'une interface CO_2 solide - vide est obtenu par : $\Theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{\text{milieu1}}}{n_{\text{milieu2}}}\right)$, avec l'indice optique $n_{\text{CO}_2}=1,41$ dans le visible. Ainsi, toute interface CO_2 -air inclinée à plus de 45° par rapport à la perpendiculaire à la direction d'observation réfléchira totalement le flux incident.

Bien que vu pour la première fois au 22^{ème} jour d'expérimentation, le slab a pu apparaître plusieurs jours auparavant, le premier pompage du gaz ayant lieu au 12^{ème} jour. Notamment, il ne pouvait pas être vu avant d'atteindre la fenêtre latérale, à 5 mm environ au-dessus du fond. L'expérience a été arrêtée au 27^{ème} jour. Pendant les cinq jours de suivi du slab celui-ci a montré une faible croissance tandis que la croissance de l'échantillon sous forme cristalline non compacte a été majoritaire.

Influence des gaz non condensables

Les formations de slab de glace de CO_2 par condensation directe (voir ci-dessus) ou par métamorphisme (cf. chapitre suivant) s'inscrivent dans des processus où les composés autres que le dioxyde de carbone sont négligeables ($< 5\%$) : CO_2 solide et gazeux sont les principales phases du système. L'ajout d'une phase gazeuse supplémentaire modifie la diffusion du CO_2

gazeux dans la cellule. La diffusion à travers des gaz non-condensables affecte la croissance structurale de chaque cristal, ainsi que l'assemblage des cristaux entre eux. Notamment, les grains ont tendance à s'agencer de façon moins compacte, la présence de gaz étranger limitant la diffusion entre les grains vers l'intérieur et le fond du condensat, et favorisant ainsi la croissance des grains en surface (et la favorisant probablement aussi dans certaines directions cristallines).

Certaines expériences de condensation par apport de gaz CO_2 seul, et sans le disque noir, ont initialement formé des grains isolés sur le fond de la cellule. Toutefois, dans ces cas la suite de l'injection de CO_2 aboutissait à un échantillon unique polycristallin de slab homogène. Les premières étapes de la condensation reliaient progressivement les grains entre eux quand le condensat était encore peu épais. Le cas présent n'a pas montré cela, les cristaux sont restés relativement non-jointifs. Cette structure particulière, de glace translucide non compacte, n'est donc pas due à la dispersion initiale des premiers cristaux ; elle est due à la part importante de gaz non-condensables dans l'atmosphère de la cellule tout au long de l'expérience.

Au 12^{ème} jour de condensation le contenu de la cellule a été soumis à du pompage primaire. Celui-ci a duré un peu moins de dix minutes, durée estimée suffisante pour la vider des gaz non-condensables. Une fois le pompage arrêté, le système alors formé uniquement de CO_2 se remet de suite à l'équilibre par sublimation de la glace (les quelques minutes de pompage n'affectent pas le condensat), la pression de gaz dans la cellule n'est alors que celle du CO_2 . La différence entre cette valeur et la pression mesurée avant pompage indique qu'environ 47% de la phase gazeuse alors présente dans la cellule était autre que du gaz carbonique (environ 24,5 mbar contre 28,5 mbar de CO_2 pour une pression totale de 53 mbar). L'apport de gaz non-condensable est donc de l'ordre de 2 mbar par jour (en effet l'apport peut être supposé constant dans le temps). Dès le troisième jour (cf. Figure 5.31.B) la croissance est clairement différente de celle d'un slab. Donc avec moins de 12% de gaz non condensable une texture non compacte va se former.

Quand les gaz non-condensables sont enlevés, la diffusion du gaz CO_2 à la surface du condensat n'est plus limitée. Or, comme le fond est le lieu le plus froid de la cellule le CO_2 va s'y condenser, entre les cristaux indépendants déjà formés. Cela résulte en la formation du slab tardif (cf. Figure 5.34). L'expérience montre que les formes angulaires de cristaux indépendants ne sont pas un obstacle à la formation d'une phase compacte transparente, par croissance de ces mêmes cristaux anguleux ou comblement. Les petites zones de diffusion visibles en Figure 5.34A (qui se distinguent sur la photographie par leur couleur apparente grise sur fond de glace compacte bleutée) sont des restes de ces cristaux initiaux, où des interfaces diffusantes subsistent localement.

Différents épisodes de pompage ont été effectués par la suite, de quelques minutes à une heure (jours 19, 21, 22, 23). Entre chaque, la quantité de gaz condensable dans la cellule pouvait augmenter de nouveau (la plupart de ces pompages étaient liés à des problèmes de bouchages successifs, il n'est pas aisé d'estimer alors les proportions de gaz non-condensables dans la cellule). Le slab du fond a pu se développer à l'occasion de chacun de ces pompages et tant que la part de gaz non-condensables dans la cellule était inférieure à un certain seuil, dont la valeur n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Aussi, lorsque ce seuil est dépassé, la condensation de cristaux anguleux indépendants redevient majoritaire, l'échantillon gagne de la hauteur.

Une estimation au premier ordre de la porosité du condensat peut être faite à partir de la quantité de gaz CO_2 apporté au système. A cause d'événements de bouchons, le débit moyen injecté sur la durée totale de l'expérience est inférieur à la valeur de 6 sccm souhaitée : il est de 4,2 sccm environ. On ne prend pas en compte pour ce calcul les phases de pompage, suffisamment courtes pour être négligées. D'après le rapport entre volume TPN de gaz et volume condensé, d'un facteur mille environ, la quantité de CO_2 apportée à la cellule correspond à un volume de solide proche de 148 cm^3 . L'observation visuelle au dernier jour de condensation montre que le condensat non compact occupe les 3/4 de la cellule, soit 240 cm^3 . On trouve alors une compacité de l'ordre de 60%, soit une porosité de 40%. Cette approximation au premier ordre est une valeur moyenne des porosités des différents types de glaces présentes la cellule à la fin de l'expérience : glace non-compacte formée par les gros cristaux rhomboédriques peu jointifs, slab tardif apparu à sa base, condensation de cristaux plus petits sur les parois. En particulier, la présence de slab au fond indique que la porosité de la glace de CO_2 non compacte doit être bien supérieure à 40%.

5.4 Caractérisation spectrale

Intéressons-nous maintenant aux mesures de réflectance acquises au cours des expériences de condensation par apport de gaz CO_2 présentées ci-dessus : formation d'un slab de glace transparente d'une part, condensation de cristaux peu jointifs résultant en un échantillon de glace diffusante d'autre part. Les spectres obtenus au cours des expériences traduisent l'évolution du contenu de la cellule environnementale.

Les spectres sont mesurés avec le spectrogonio-radiomètre, ils sont présentés ici avec leur géométrie d'acquisition par la notation $(\Theta_i ; \Theta_{obs})$; les mesures sont effectuées dans le plan principal. La convention utilisée est telle que si les directions d'incidence et d'observation sont dans le même sens par rapport au nadir, elles ont le même signe : par exemple $(7^\circ ; -15^\circ)$ correspond à un angle de phase de 22° .

5.4.1 Essai de mesure spectrale de slab compact

La première section de ce chapitre a présenté la formation d'un slab par apport de gaz CO_2 dans la cellule maintenue à température suffisamment basse pour provoquer la condensation. Lors de l'expérience principale qui y est décrite et qui a permis la création d'un slab d'épaisseur conséquente (cf. 5.1.1 et Figure 5.3), il n'a pas été possible d'en acquérir des spectres pour des raisons logistiques. Une mesure spectrale en réflectance a pu être effectuée sur un slab moins épais (moins de 2 cm d'épaisseur au centre), vu précédemment en Figure 5.7. Rappelons que ce condensat a été formé dans la cellule isolée, par sublimation progressive d'un échantillon de neige compacte basculé et recondensation sur la base, plus froide.

La configuration dans la cellule et le spectre correspondant sont présentés en Figure 5.35. Il a été acquis après l'ouverture du dispositif pour retirer le couvercle de la cellule dont la vitre était recouverte d'une couche de givre d'eau optiquement épaisse. Le couvercle de l'enceinte a ensuite été remis en place (avec du pompage primaire dans le système), le spectre a donc été acquis à travers une vitre en saphir. Ceci participe à une réflectance dans le continuum forte (supérieure à 0,9), qui n'est alors pas quantitativement comparable à celle des spectres présentés dans le paragraphe suivant, acquis avec une deuxième vitre en saphir (qui diminue un peu plus la transmission des rayonnements incident et émergent depuis la surface échantillonnée, cf. *Tests techniques* au Chapitre 4). Les bandes d'absorption du CO_2 sont bien définies et profondes. Les caractéristiques du spectre obtenu correspondent plus à un échantillon de glace diffusante qu'à un spectre de slab transparent ; elles indiquent que, malgré

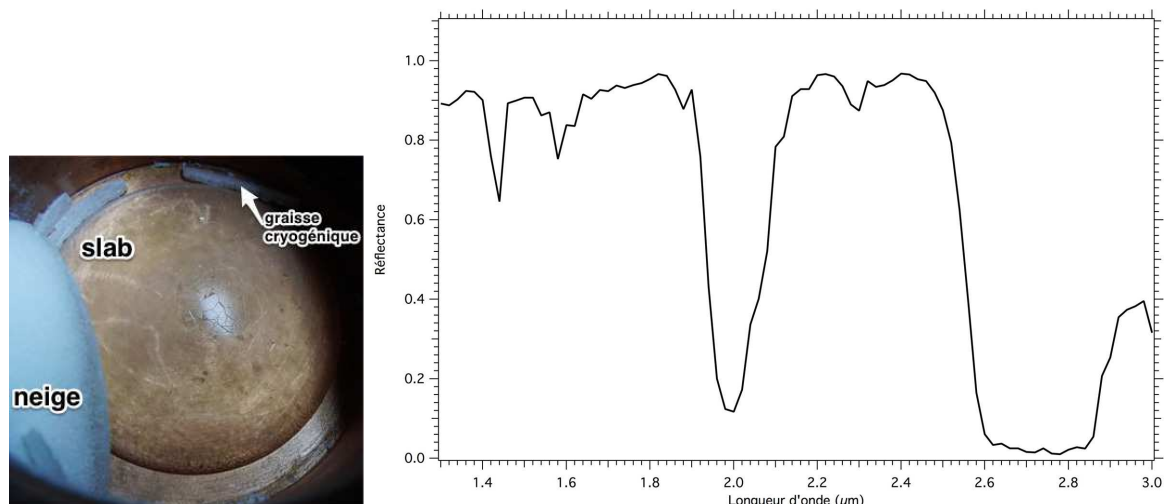


FIGURE 5.35 – Spectre en réflectance de slab de glace CO_2 , compacte et transparente. Acquisition à (7° ; -15°) à travers une seule vitre en saphir, sans disque ni substrat sous la glace. Température du fond : -107°C .

son basculement contre la paroi de la cellule, la neige a trop d'importance sur la mesure et le slab est probablement trop fin pour être optiquement épais. Aussi, l'absence de disque noir au fond (cf. 5.3) ne limite pas les réflexions sur le cuivre. Les spectres suivants sont obtenus avec une telle base sombre.

5.4.2 Glace non compacte

Je présente ici les observations spectrales effectuées au cours de l'expérience de condensation de CO_2 sur le disque peint en noir au fond de la cellule (condensation de glace non compacte, cf. 5.3). Ces spectres sont ensuite analysés au regard des observations visuelles effectuées en simultané.

Condensation progressive

Les résultats d'acquisition spectrale pendant onze jours de condensation par apport de gaz CO_2 sont présentés en Figure 5.36. Pendant cette durée le débit d'entrée du gaz est constant, à 6 sccm, sauf pour J2 qui correspond à des observations pendant 24 h d'arrêt de l'apport en gaz.

Chaque courbe de réflectance est la moyenne de 10 spectres initiaux, acquis les uns à la suite des autres (l'acquisition de chaque spectre initial, entre 1,10 et 3,48 μm , dure 43 mn). En effet, au début de la condensation, la réflectance mesurée est très faible – ce qui est la raison d'utilisation de la peinture au fond de la cellule, environ 4% dans l'infrarouge observé. A cause de cette faible réflectance il est nécessaire de moyenner plusieurs acquisitions pour améliorer le rapport signal/bruit. Le choix du nombre de spectres moyennés doit être choisi grand pour diminuer l'erreur standard, mais doit prendre en compte que la surface mesurée évolue pendant les acquisitions. Le choix s'est porté sur une dizaine de spectres à moyenner, c'est ce qui est utilisé pour la Figure 5.36 (à partir de J7 la réflectance est suffisante pour que le bruit sur chaque spectre soit négligeable mais la moyenne est tout de même calculée afin de pouvoir comparer l'augmentation moyenne de réflectance dans le continuum à l'échelle journalière). J1 désigne le premier jour, la série de spectres moyennés correspondante commence une douzaine d'heures après le début de la condensation. Chaque jour de l'expérience les séries

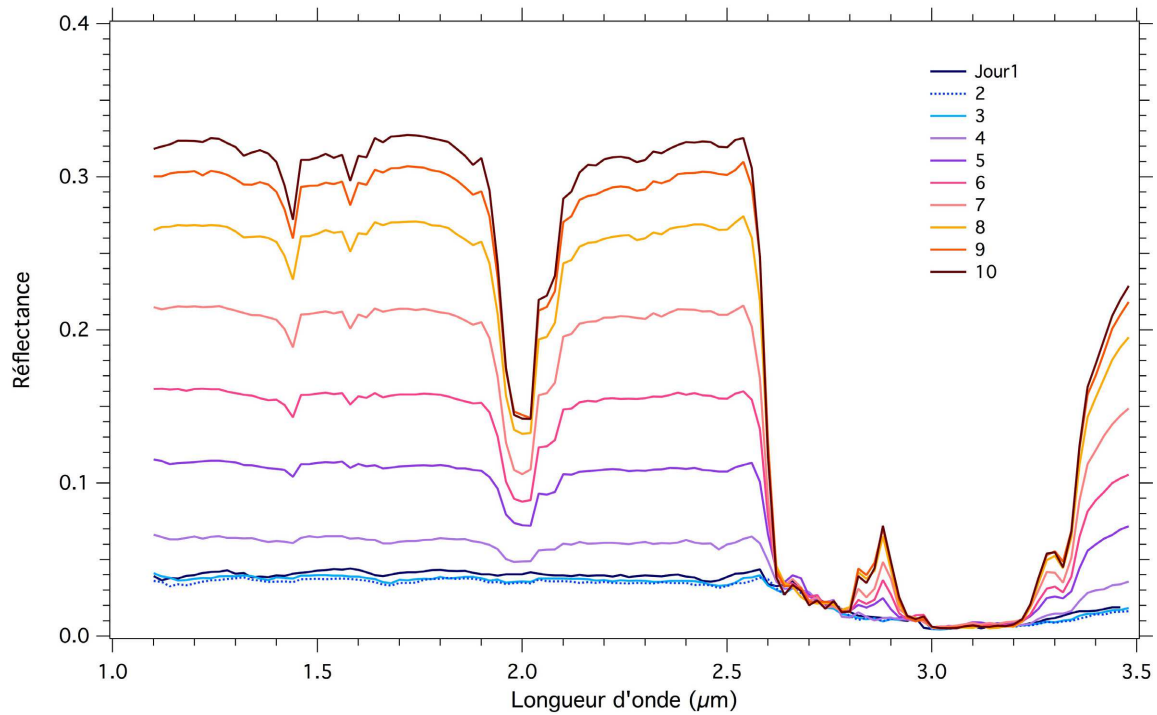


FIGURE 5.36 – Evolution spectrale en réflectance au cours des 11 premiers jours de condensation de glace non compacte par apport de gaz CO_2 . Spectres en réflectance acquis avec le disque peint et la chambre froide en marche, température imposée à la base de la cellule : -126°C . Débit d'entrée du CO_2 : $Q=6$ sccm, sauf pour J2 obtenu pendant un arrêt de 24 h de l'apport en gaz. Toutes les réflectances sont calculées avec le même spectre de référence. Géométrie d'acquisition : (7° ; -15°)

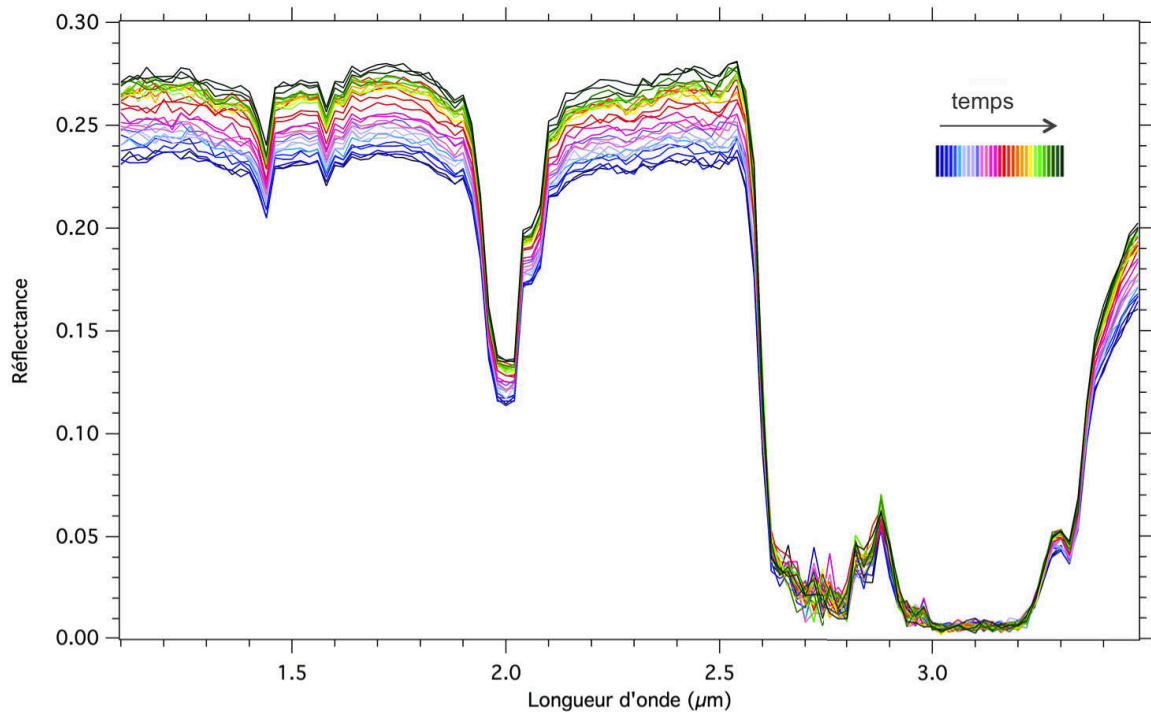


FIGURE 5.37 – Evolution spectrale en réflectance en un jour environ (jour J8). Succession de 29 spectres *initiaux*, de 43 mn chacun (soit une acquisition de près de 21 h au total. Géométrie d'acquisition : (7° ; -15°)).

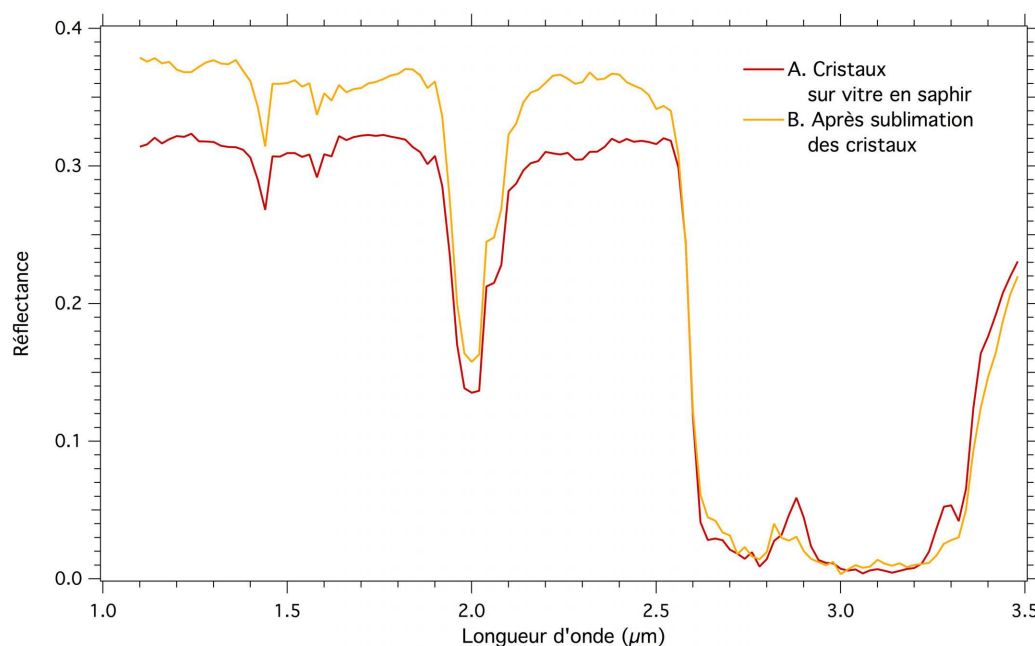


FIGURE 5.38 – Evolution spectrale en réflectance associée à la condensation à-même la vitre en saphir (suite de la Figure 5.36). Entre A et B la cellule est chauffée par le haut grâce à une lampe halogène pour sublimer les cristaux condensés sur le couvercle, la cellule est alors isolée. A : jour J11, une heure avant la mise en place de la lampe, B : J12, quelques heures après sublimation totale des cristaux qui étaient sur le couvercle. Géométrie d'acquisition : (7° ; -15°).

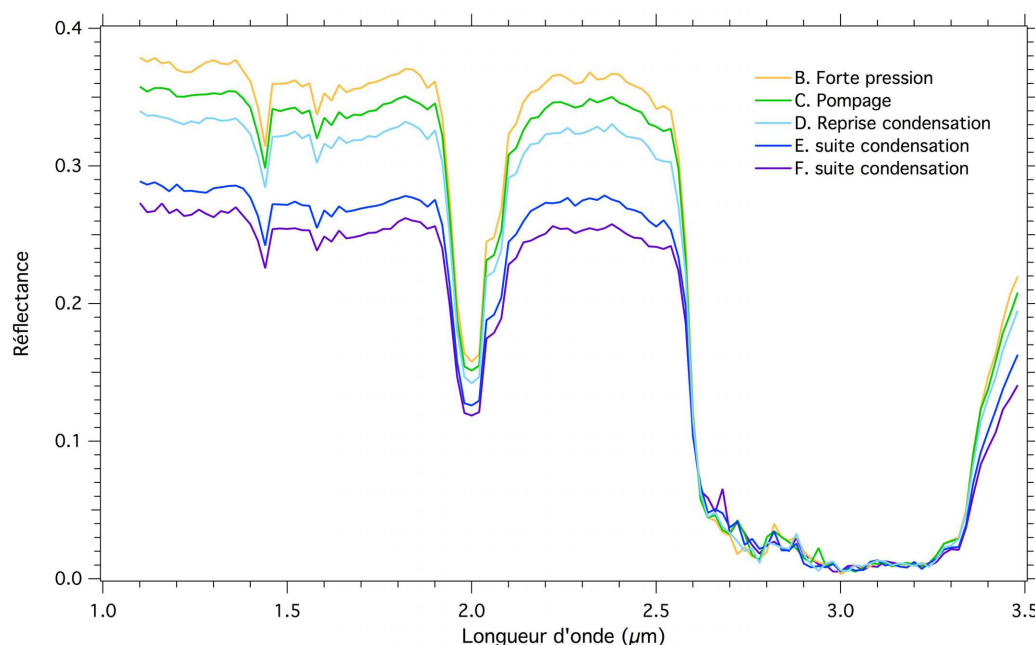


FIGURE 5.39 – Evolution spectrale en réflectance lors de pompage puis reprise de condensation (suite de la Figure 5.38). La courbe B est celle de la Figure 5.38, après sublimation totale des cristaux et une forte pression (>150 mbar) dans la cellule. C : J12 une heure après B, en pompage primaire de quelques minutes. D : J12, 8h après C, redémarrage de la condensation à $Q=6$ sccm. E et F : suite de la condensation, respectivement +18h (J13) et +30h (J14) après D. Géométrie d'acquisition : (7° ; -15°).

de spectres ont été effectuées aux mêmes heures, ainsi les courbes moyennes spectrales de la Figure 5.36 sont espacées de pas de temps réguliers, de 24 h environ. La courbe de J3 fait exception, elle est temporellement plus proche de J2 que J4, de six heures.

La réflectance dans le continuum de J2 est très légèrement inférieure à celle initiale (moins de 0,01 de différence). Cette baisse correspond à l'observation d'une baisse de 10 mbar dans la cellule après les 24 h d'arrêt de l'apport en gaz. Cela est vraisemblablement dû à l'équilibration thermique et un réarrangement des quelques cristaux formés au premier jour, pour minimiser les énergies de surface.

Les trois premiers jours d'expérience la réflectance reste similaire à celle du disque noir : elle est très faible et seule l'absorption par un fin film de glace d'eau est nettement visible, par la large bande saturée autour de $3\text{ }\mu\text{m}$. Ce film de H_2O (quelques microns) a pu condenser sur le disque noir lors du refroidissement de la cellule, l'eau peut provenir de dégazage (les mesures spectrales acquises juste avant l'apport de CO_2 dans la cellule montrent déjà cette absorption à $3\text{ }\mu\text{m}$, dont la saturation perdure tout au long de l'expérience). Après les trois premiers jours la réflectance dans le continuum augmente : au 4^{ème} jour de condensation elle dépasse les 6%. L'évolution est progressive. L'augmentation de réflectance s'effectue à un rythme presque constant, d'environ 0,05 unité de réflectance par jour. L'évolution est tout aussi constante à l'échelle horaire comme le montre le détail de l'enregistrement pendant 21 heures de suite, en Figure 5.37. Après J8, l'augmentation ralentit. La plupart des bandes d'absorption du CO_2 solide sont discernables dès le jour 4, certaines deviennent rapidement plus apparentes. Au fur et à mesure que l'échantillon devient optiquement épais, toutes ces bandes d'absorptions deviennent plus creusées. Entre 2,8 et 2,9 μm un double pic asymétrique de réflectance apparaît, où l'absorption était nulle les quatre premiers jours. Son intensité augmente au cours du temps. Il est encadré par l'absorption du CO_2 d'une part (entre 2,6 et 2,8 μm) et celle de la glace d'eau (après 3 μm).

La condensation progressive dans la cellule entraîne l'augmentation de la réflectance dans le continuum, et la signature du CO_2 devient plus nette. Cette évolution correspond à l'augmentation d'épaisseur optique du condensat par croissance de cristaux et à l'augmentation du nombre de diffuseurs (interfaces, ...). L'absorption large autour de 2,7 μm , associée à deux bandes fortes du CO_2 solide et à leurs équivalents en phase gazeuse, est très absorbante dès les premiers spectres pour lesquels le condensat n'a une épaisseur que de l'ordre de la centaine de microns (jours 1 à 3). L'absorption étant très forte, cette bande ne dépend pas de l'épaisseur de la glace car le flux incident y est absorbé en surface, dès les premiers microns. Il apparaît toutefois un faible coefficient de réflectance lié à une faible part de réflexion à la surface de la glace, qui dépend de l'état de l'interface de surface et est alors constante au cours du temps si celle-ci ne varie pas.

Aux longueurs d'onde pour lesquelles l'échantillon est transparent (que l'on retrouve dans les "plateaux" de réflectance, assimilables au continuum) le rayonnement incident est transmis jusqu'au substrat noir qui l'absorbe. Seul est détecté un signal réfléchi à la surface de la glace et aux interfaces des grains qui s'accumulent, qui donc est dépendant indirectement de l'épaisseur. La probabilité pour un photon de ressortir de l'échantillon par déviations successives augmente avec la multiplication des diffuseurs, ce qui diminue la probabilité pour un signal incident d'atteindre le fond, où il est largement absorbé par le disque. Les diffuseurs peuvent être des interfaces de grains, des fissures ou encore de petites particules d'eau condensée mêlées au condensat de CO_2 . Au cours de l'expérience, de la vapeur d'eau est susceptible d'entrer dans la cellule lors de l'injection du gaz CO_2 , tout comme il est visuellement observé que le nombre de cristaux augmente, donc plusieurs paramètres peuvent effectivement

participer à l'augmentation de la diffusion. On peut toutefois remarquer que globalement les spectres indiquent une quantité relativement faible de glace H₂O : l'absorption de la bande à 3 μm est saturée mais celle de la bande large à 1,5 μm est très peu marquée.

L'absorption dans les bandes qui sont de plus en plus creusées au cours de la condensation est fonction de la croissance du slab car leur absorption est causée par la distance parcourue dans la glace, elle-même dépendant de la présence de diffuseurs dans le condensat.

Chauffage de l'échantillon

De petits cristaux isolés de CO₂ sont apparus à J6 sur la vitre en saphir. Il est à ce moment difficile, sur les spectres de la Figure 5.36, de repérer des effets directement liés car la signature du CO₂ est encore peu marquée. Le nombre de ces cristaux et leur taille progresse lentement les jours suivants, jusqu'à occuper une part suffisamment importante pour qu'il soit entrepris de les enlever.

Afin de les sublimer, une lampe halogène est positionnée sur le couvercle. L'éclairage est de faible intensité : pour un flux d'environ 3 W à l'intérieur de la cellule, en considérant les réflexions sur les deux vitres saphir, il faut approcher l'ampoule le plus près possible du couvercle d'enceinte, tout en évitant que la vitre se brise par choc thermique. Trois heures plus tard la méthode n'avait pas encore nettement montré ses effets, mais après une nuit de fonctionnement les cristaux du couvercle avaient disparu. La Figure 5.38 regroupe les spectres avant et après cette étape, qui montre des différences notamment une augmentation de la réflectance dans le continuum.

La comparaison entre ces deux spectres n'est toutefois pas triviale car en présence des petits cristaux sur le couvercle (courbe A), ceux-ci diffusent l'éclairement qui est alors reçu plus faiblement par les cristaux plusieurs centimètres en-dessous (en terme de flux en W.cm^{-2}). De même, le rayonnement incident qui atteint les cristaux au fond de la cellule porte déjà la signature de ces cristaux du couvercle, qui diffusent de nouveau la lumière sur le trajet retour, d'où encore moins de flux atteignant le détecteur.

Quand les cristaux du couvercle ont sublimé (courbe B), on n'a plus ce problème géométrique d'une couche de petits cristaux à plusieurs centimètres au-dessus de la couche à plus gros cristaux, seuls restent les gros cristaux. La quantité de lumière qui atteint le détecteur n'est plus diminuée, d'où une réflectance globale supérieure sur les spectres, même si les petits cristaux condensés sur la vitre en saphir diffusent plus que les gros cristaux restants au fond de la cellule.

On peut noter enfin que l'apport de chaleur par la lampe a permis essentiellement d'augmenter la température du couvercle pour sublimer les cristaux parasites, mais a aussi pu atteindre la surface de l'échantillon et provoquer de la sublimation-recondensation (directement par la lampe, ou indirectement par émission du couvercle et celle de la paroi en cuivre chauffée par conduction). Cette sublimation du CO₂ a pu augmenter la concentration relative de molécules d'eau condensée visible par le détecteur (augmentation de l'absorption caractéristique autour de 1,5 μm , Figure 5.38).

Effet lié au pompage

Après l'épisode de sublimation des cristaux de la vitre, la lampe est arrêtée, et du pompage primaire est effectué pour diminuer la pression dans la cellule. Après pompage la réflectance diminue (de 0,02 environ, courbe C de la Figure 5.39) mais les bandes d'absorption du CO₂ solide ne varient pas. Le pompage peut avoir des conséquences diverses sur la diffusion. D'une part, en sublimant le CO₂ des défauts cristallins peuvent se former sur les facettes des grains.

Ceci a pour effet d'augmenter la rugosité de surface des facettes et de diminuer leur comportement spéculaire. La plupart de ces facettes de "première réflexion" étant proches de l'horizontale, le détecteur, à un angle d'observation relativement proche de la direction spéculaire (à 8°) va alors recevoir moins de signal, d'où une réflectance spectrale moindre. D'autre part, le pompage est susceptible de créer des fissures qui constituent des diffuseurs, ceci aurait pour effet d'augmenter la réflectance dans le continuum. Dans le cas observé, la réflectance diminue, ce qui indique plutôt la dégradation des facettes cristallines en surface.

Ensuite, lorsque la condensation reprend (débit $Q = 6$ sccm) la réflectance dans le continuum diminue progressivement, les bandes d'absorption sont moins creusées mais leur formes et importances relatives ne semblent pas être modifiées. Le pompage enlève les gaz non condensables. La diminution progressive de réflectance qui s'ensuit lorsque la condensation reprend témoigne d'un comblement de la porosité de la glace non compacte. En effet, elle est associée à une diminution du nombre de diffuseurs, dans ce cas ce sont les interfaces glace-gaz de grains non-jointifs. La baisse progressive (J12 à 14 sur la Figure 1.42) montre l'évolution progressive de ce comblement, à mesure que le slab nouvellement formé au fond croît. Cette baisse indique que la part de gaz non condensables (qui recommence à entrer dans la cellule après le pompage) est alors suffisamment faible pour permettre la condensation sous forme compacte : l'augmentation de leur pression relative est progressive (~ 2 mbar/jour). Moins de deux jours plus tard leur part était suffisamment forte pour limiter la diffusion du gaz CO_2 en surface et ainsi ralentir la progression du slab et favoriser de nouveau la condensation sous forme non-compacte : la réflectance augmente de nouveau (non représenté sur la Figure). Il suffirait donc de moins de 4 mbar de gaz non-condensable, soit $\sim 12\%$ du gaz total si la pression partielle du CO_2 est 28,5 mbar (cf. 5.3.2), pour basculer du mode de croissance compact au mode non-compact.

Comparaison avec les observations visuelles

Les spectres en réflectance témoignent de la texture des grains condensés, à travers notamment leur forme, leur taille, leur agencement, etc. La mise en parallèle d'observations visuelles d'échantillons de glaces et leur signatures spectrales respectives permet de définir les conséquences de différents paramètres texturaux sur l'absorption telle qu'elle peut être mesurée.

La visualisation de l'échantillon de glace non compacte au fur et à mesure de l'expérience décrite ici, informe directement sur la texture du condensat : forme et taille *réelle*, géométrique, des cristaux, la densité du condensat. Ses propriétés de diffusions peuvent également être approchées en observant l'interaction du rayonnement lumineux visible avec la surface. Nous pouvons nous appuyer ici sur les photographies de la cellule en Figure 5.31 prises en plongée, avec un éclairage latéral, au cours de condensation par apport de gaz CO_2 (et autres non-condensables, dans une moindre mesure).

La très faible réflectance au premier jour (Figures 1.33.A et 1.35.A, B, C) est mesurée alors que le fond de la cellule est recouvert de grains épars, qui ne couvrent pas toute la surface de peinture. Chaque grain a une surface relativement lisse, homogène. Ces larges faces sont favorables à la pénétration de rayonnement incident ; le fond noir est visible à travers la glace. Il apparaît même plus sombre, par des effets de réduction de la diffusion du fond à l'interface glace-fond, et par des effets d'ombre naissants.

A J3 des feuillettes commencent à être aperçus en surface des grains initialement lisses (Figure 5.33.D). Ils sont à l'origine de quelques réflexions spéculaires qui, à partir de J4, suffisent à augmenter faiblement la réflectance. L'épaisseur des grains devient suffisante pour déceler les premières bandes absorption du CO_2 solide. Pour les cristaux ne montrant pas de tâches

brillantes de réflexion, le fond apparaît toujours aussi noir : les cristaux sont peu diffusants et le rayonnement lumineux qui les traverse est largement absorbé par la peinture.

Par la suite ces feuillets se développent : leur nombre et orientations se multiplient, se transformant en de très nombreux cristaux à petite surface (inférieure au millimètre, cf. Figure 5.33.F). Au fil du temps la pression en gaz non-condensables dans la cellule augmente, défavorisant d'autant la formation d'un condensat compact. Les cristaux nouvellement formés sont petits et anguleux, agencés pour former des colonnes de glaces. Par ces grains anguleux peu jointifs, le condensat devient progressivement diffusant à mesure qu'il croît, ce qui augmente la réflectance dans le continuum, tandis que l'augmentation de l'épaisseur optique creuse un peu plus les bandes d'absorption. Lorsque les cristaux évoluent vers des grains plus gros, le nombre de facettes diminue et l'augmentation de la réflectance ralentit.

Notons qu'au fil des jours, la signature spectrale mesurée contient de plus en plus de signal provenant des cristaux qui s'accumulent sur les parois. Cette augmentation de proportion relative dans le signal détecté a plusieurs raisons : 1) ces cristaux sont visiblement plus petits, leur réflectance dans le continuum est plus forte, 2) le faisceau d'éclairement, plus large que le porte-échantillon, illumine complètement les cristaux des parois ; depuis le spectro-radiomètre la proportion de surface mesurée dans un diamètre d'observation d'environ 2 cm, associée à ces cristaux de parois grandit aux dépens de celle des cristaux du fond, 3) une partie du flux diffusé dans les cristaux du fond, et donc portant leur signature, atteint la peinture noire qui l'absorbe ; ce n'est pas le cas des rayons dans les cristaux de paroi, par conséquent leur réflectance apparente est plus forte que pour le condensat du fond (encore très modeste au 14^{ème} jour, en revanche presque 50% au 25^{ème} jour, cf. Figure 5.31.F).

5.5 Conclusion du chapitre

L'apport de gaz dans la cellule CarboNIR permet la condensation d'échantillons de glace dont les propriétés dépendent des paramètres de formation.

- Par condensation gazeuse de CO₂ uniquement, un échantillon de slab compact de près de 105 g a été formé en un peu plus de trois semaines. Le slab est très peu diffusant, et on observe peu de réflexions spéculaires à sa surface. La progression du condensat s'effectue selon une forme de dôme, dont le sommet croît à une vitesse fonction du débit d'entrée. Les cristaux de cette glace hautement transparente sont perceptibles en surface, par observation des joints de grains faiblement creusés. Beaucoup de ces grains sont millimétriques, jusqu'à 5 mm, et on observe des zones constituées de nombreux grains de formes variées et inférieurs au millimètre. Ces cristaux de surface évoluent : de manière générale les angles s'arrondissent et les grains les plus gros croissent au dépens des plus petits. Ces variations sont perceptibles à l'échelle journalière.

L'apport continu de gaz à la cellule modère les écarts de température en différentes zones de la surface du slab. Lorsque le débit d'entrée est stoppé, ces écarts s'amplifient dans un premier temps puis s'atténuent en surface : l'échantillon connaît une modification progressive, lente, de la configuration d'équilibre. Un processus de sublimation-recondensation, des zones les plus chaudes du solide vers les plus froides, fait évoluer la forme du slab et la pression moyenne dans la cellule.

- En présence d'un substrat de grains de basalte, la condensation aboutit également à de la glace très transparente, qui croît autour des minéraux jusqu'à les recouvrir. Les expériences menées à deux températures de cellule imposées différentes indiquent une influence de ce paramètre sur l'arrangement des grains de surface (nombre et disposition des facettes en

particulier) : à la température la plus froide la surface est nettement moins lisse, il semble que les faces anguleuses n'ont pas d'orientation préférentielle.

- Lorsque du gaz atmosphérique, non-condensable aux températures utilisées, entre dans le système en proportion suffisante (plus de 10-12% dans notre cas) la condensation ne forme pas une glace compacte. La présence des gaz non-condensables limite la diffusion du CO_2 vers la surface du condensat qui se développe alors sous forme de cristaux rhomboédriques avec une faible porosité. L'échantillon non compact est plus diffusant que le slab. Ses cristaux se développent jusqu'à montrer des facettes millimétriques. Lorsque du pompage est appliqué afin d'enlever la part de gaz non-condensables la condensation de CO_2 peut reprendre au fond de l'échantillon et colmater la porosité pour former une glace compacte et plus translucide.

- L'application de contraintes thermodynamiques externes : pompages et/ou chauffage (par le fond ou la base) entraîne de la sublimation et des modifications structurelles. Le pompage affecte les zones les plus chaudes de l'échantillon : elles évoluent, depuis le sommet du dôme jusqu'au bord, puis sous le slab en créant un décollement radial progressif de la glace. Cette sublimation est accentuée dans le cas du substrat de grains de minéraux, leurs propriétés thermiques différentes de la glace favorisent la sublimation autour d'eux, formant de petites cavités sous le slab. Avec des variations de températures imposées à la base on observe que des fissures fines apparaissent entre les grains lors d'augmentation de température (rupture des joints de grains par traction et sublimation aux interfaces qui augmente fortement la diffusion dans l'échantillon) tandis que des fractures plus grossières à travers les grains sont causées par la contraction thermique liée à du refroidissement brusque.

- Si la caractérisation spectrale du slab compact n'a pas été possible, celle de la glace non compacte formée par la présence de gaz non-condensables a pu être effectuée à toutes les étapes de son évolution. L'évolution spectrale mesurée reflète la progression de la condensation, à un rythme constant pendant plusieurs jours. Elle témoigne des tailles de grains de CO_2 dans la cellule et leurs proportions variables. Elle retranscrit l'évolution de pression des gaz non condensable et met en évidence des modifications de rugosité à l'échelle des cristaux par la diminution de flux détecté dans une direction donnée, liée à l'apparition de défauts cristallins sur les facettes des grains.

Chapitre 6

Glace compacte de CO₂ formée par métamorphisme

Dans ce chapitre la formation d'un slab de glace à partir de neige carbonique est décrite en s'appuyant sur une démarche expérimentale de métamorphisme. La première section fait état de l'observation de cette transformation et sa progression. La suivante caractérise la nouvelle phase d'après ses propriétés optiques et structurales. La troisième section s'intéresse aux processus thermodynamiques qui opèrent dans l'expérience, afin d'expliquer l'apparition et la croissance du slab à partir de la neige poreuse. Enfin, la dernière section décrit l'évolution spectrale de l'échantillon dans le proche infrarouge.

6.1 Croissance d'un slab par métamorphisme

6.1.1 Mise en œuvre expérimentale

Préparation de l'échantillon

Les expériences de métamorphisme ont été réalisées en plaçant dans la cellule un bloc de CO₂ sous forme de neige. L'échantillon est un cylindre formé par détente adiabatique à partir d'une bouteille de gaz (cf. 3.1.9). La proximité de la neige avec le couvercle de la cellule maintient ce dernier à une température relativement basse et favorise la condensation d'eau sur la vitre en saphir de la cellule, du côté de l'enceinte (cette eau entre dans l'enceinte lors de l'insertion de l'échantillon dans le dispositif déjà porté à basse température). Pour limiter la formation de ce givre opaque et avoir une visibilité de la surface de l'échantillon par les fenêtres latérales (dont le sommet est à plus d'un centimètre sous le haut de la cellule), le cylindre de CO₂ est préalablement raccourci de deux centimètres. Il fait donc environ 4 cm de haut sur 8 cm de diamètre.

La mise en place du cylindre de neige se fait en injectant par le dessous un flux modéré continu d'argon dans l'enceinte, de l'ouverture à la fermeture totale du couvercle de celle-ci (cf. 3.2.1) afin de limiter le cryopiégeage d'eau atmosphérique. Une fois la neige introduite et le couvercle hermétiquement refermé, l'intérieur de la cellule est rapidement pompé afin de retirer l'air entré lors de cette étape. Le pompage est primaire (<0,1 mbar) et assez bref pour enlever les gaz présents dans la cellule sans endommager la glace. La ligne est ensuite close au niveau de la vanne la plus proche de la cellule afin que le contenu de cette dernière soit un système fermé pendant toute la durée de l'expérience.

Pour l'expérience principale détaillée dans ce chapitre, le bloc de neige formé pesait 239,5 g avant rognage, soit une masse volumique de **794,1 kg.m⁻³** (volume du cylindre initial : 301,6 cm³). D'après la valeur de masse volumique de la glace compacte (1562 kg.m⁻³), notre échantillon avait une porosité de 49%. Après avoir enlevé deux centimètres de sa hauteur, la masse de l'échantillon était **159,7 g** environ soit 3,63 mol de CO₂.

Paramètres imposés

L'expérimentation consiste à suivre visuellement et spectralement le comportement de l'échantillon, en situation isotherme ou en réponse à une augmentation de température. Des augmentations de température à la base peuvent être commandées via la résistance chauffante située entre le cryostat et le fond de la cellule. La pression est libre de s'équilibrer en fonction des variations de température (cf. équation (2.2)).

Concernant la température imposée au début de l'expérience, différentes valeurs ont été choisies entre -140 et -115 °C, pour correspondre aux conditions polaires hivernales martiennes. Après la mise en place de l'échantillon dans la cellule et un pompage bref, aucune contrainte n'est imposée par l'expérimentateur pendant une semaine. À partir du 8^{ème} jour des augmentations de température sont appliquées pendant trois semaines.

Les augmentations instantanées de température imposées sont faibles, de 0,1 à 1 °C, pouvant être répétées plusieurs fois par jour. Il est nécessaire d'étaler sur une journée de petits changements de température plutôt que d'imposer un réchauffement plus important en une seule fois. La raison réside dans la réponse rapide de la glace aux variations thermiques et dans la cinétique de diffusion, entre les grains, des gaz formés par sublimation. En effet l'apport de chaleur par le fond de la cellule forme du gaz sous le cylindre solide. La configuration du montage entraîne que la température est modifiée en premier lieu dans une zone située au

centre du fond en cuivre ; lorsqu'on change la température imposée il apparaît un gradient de température entre le centre et les bords de cette surface. Si la variation de température est forte, il peut se former sous la glace une poche de gaz qui n'aura pas le temps de s'échapper jusqu'aux bords avant d'atteindre une pression suffisante pour provoquer un décollement de l'échantillon. Les limites de variation à respecter peuvent être estimées par le calcul. La pression exercée par l'échantillon sur le fond de la cellule étant égale au rapport de son poids par l'aire de sa base, elle vaut :

$$P_{éch} = \frac{m_{éch} g}{\pi r_{éch}^2} \quad (6.1)$$

Avec une masse $m_{éch} = 239,5$ kg, l'accélération de gravitation terrestre $g = 9,81$ m.s⁻² et un rayon $r_{éch} = 4$ cm, il vient :

$$P_{éch} = 467,41 \text{ Pa} \quad (6.2)$$

Pour qu'il n'y ait pas décollement il faut que l'augmentation de pression entraînée par une hausse instantanée de température soit inférieure à cette valeur $P_{éch}$ de 4,7 mbar. L'augmentation maximale de température associée est très étroitement liée à la valeur absolue de température au fond de la cellule (cf. 2.4.2).

Le problème du décollement est que l'adhérence et le contact thermique entre le bloc glacé et le fond en cuivre s'en trouvent fortement dégradés. L'échantillon devient très sensible aux secousses du cryostat, des à-coups réguliers à une fréquence de deux hertz environ. On a pu observer que le bloc est alors déporté vers un côté de la cellule par érosion et sublimation au niveau des contacts avec les parois. Il rentre alors dans une niche latérale jusqu'à s'encaster dans la vitre au bout de quelques jours (cf. Figures 6.1 et 6.2). Le décollement a d'autant plus de risque de se produire que la couche de condensat au contact du cuivre est compacte, car la diffusivité du gaz entre les grains étant diminuée, le confinement de la poche de gaz augmente.

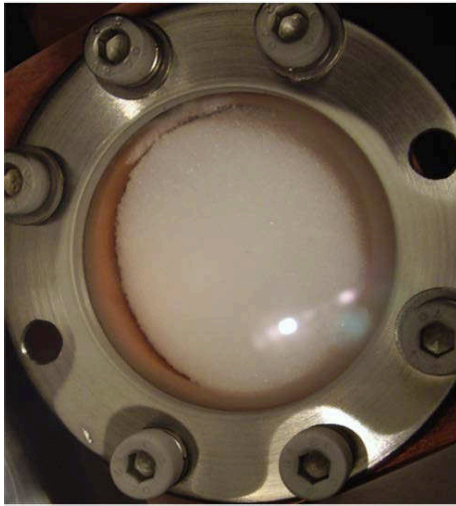


FIGURE 6.1 – Côté où l'échantillon s'encastre dans une niche latérale suite à un basculement. Le bloc de neige, érodable, adopte rapidement la forme de la niche par frottement et sublimation par apport de chaleur des parois.



FIGURE 6.2 – Vue latérale de l'échantillon basculé vers le bord opposé. La couche millimétrique de glace compactée par métamorphisme est visible dans la partie la plus basse du bloc de CO₂.

6.1.2 Observation d'une nouvelle couche

L'utilisation du flux d'argon pour limiter le cryopiégeage d'eau atmosphérique dans l'enceinte lors de la mise en place de l'échantillon, est utile mais reste insuffisant. Du givre d'eau se forme en grande quantité sur les faces externes des vitres de la cellule au début de l'expérience, y compris celle du couvercle malgré le rabotage initial (Figure 6.3). Sous l'action du pompage continu dans l'enceinte à vide le givre des vitres latérales se dissipe lentement, en commençant par leur centre (Figure 6.4). Par la suite, l'augmentation de température imposée à la cellule (après huit jours dans notre cas) accélère fortement sa disparition. Les deux vitres latérales ne se dévoilent pas systématiquement à la même vitesse. Quant à la vitre en saphir du couvercle de la cellule, elle ne perd pas du tout son givre et garde sa grande opacité même après plusieurs semaines.

Visibilité de l'échantillon

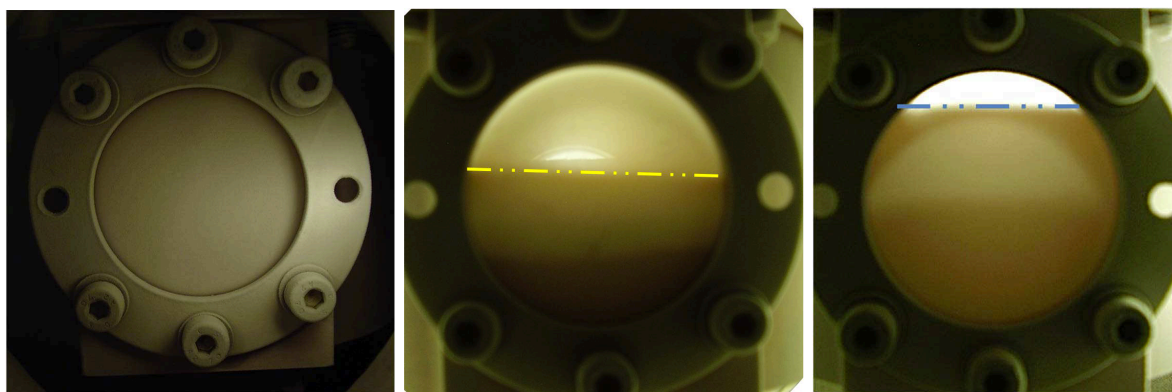


FIGURE 6.3 – Illustration du givre d'eau présent sur les vitres latérales de la cellule les premiers jours d'expérimentation, rendant difficile l'observation de l'échantillon. Vues latérales ; de gauche à droite : givre mis en évidence par éclairage direct (=même direction que l'observation), puis observation transversale (=éclairage par l'arrière) par l'une et l'autre des fenêtres latérales. Les pointillés repèrent la surface de la glace au premier plan.

Peu après que le profil de l'échantillon devienne observable, on voit une nouvelle couche de glace apparue au fond (Figure 6.4.b). Elle se démarque par un aspect translucide, le CO_2 solide a perdu sa blancheur. Nous appellerons *slab* cette couche compacte.

Epaississement non homogène

La Figure 6.4 regroupe des photographies qui montrent l'évolution de l'échantillon derrière une fenêtre latérale recouverte d'un anneau de givre s'affinant au fil des jours. Elles couvrent une durée de quatre semaines d'expérimentation. L'éclairage provient d'une lampe placée à côté de l'appareil-photo ; l'angle de phase est légèrement variable d'une image à l'autre mais est toujours très faible. Cette série photographique illustre la croissance de la couche métamorphisée aux dépens de la neige initiale. La compaction qui se produit se traduit par une baisse progressive de la hauteur totale de l'échantillon.

La couche nouvellement formée croît au sein du cylindre de neige dense et poreuse sous la forme d'un dôme. Cette forme est une conséquence de la configuration du montage (cf. Annexe B), les différents éléments de la cellule (fenêtres latérales, couvercle, paroi en cuivre) apportant une quantité variable de flux thermique à l'échantillon. Notamment, l'axe central est le lieu le plus froid de la cellule, les rayonnements des parois métalliques de la cellule contrôlent

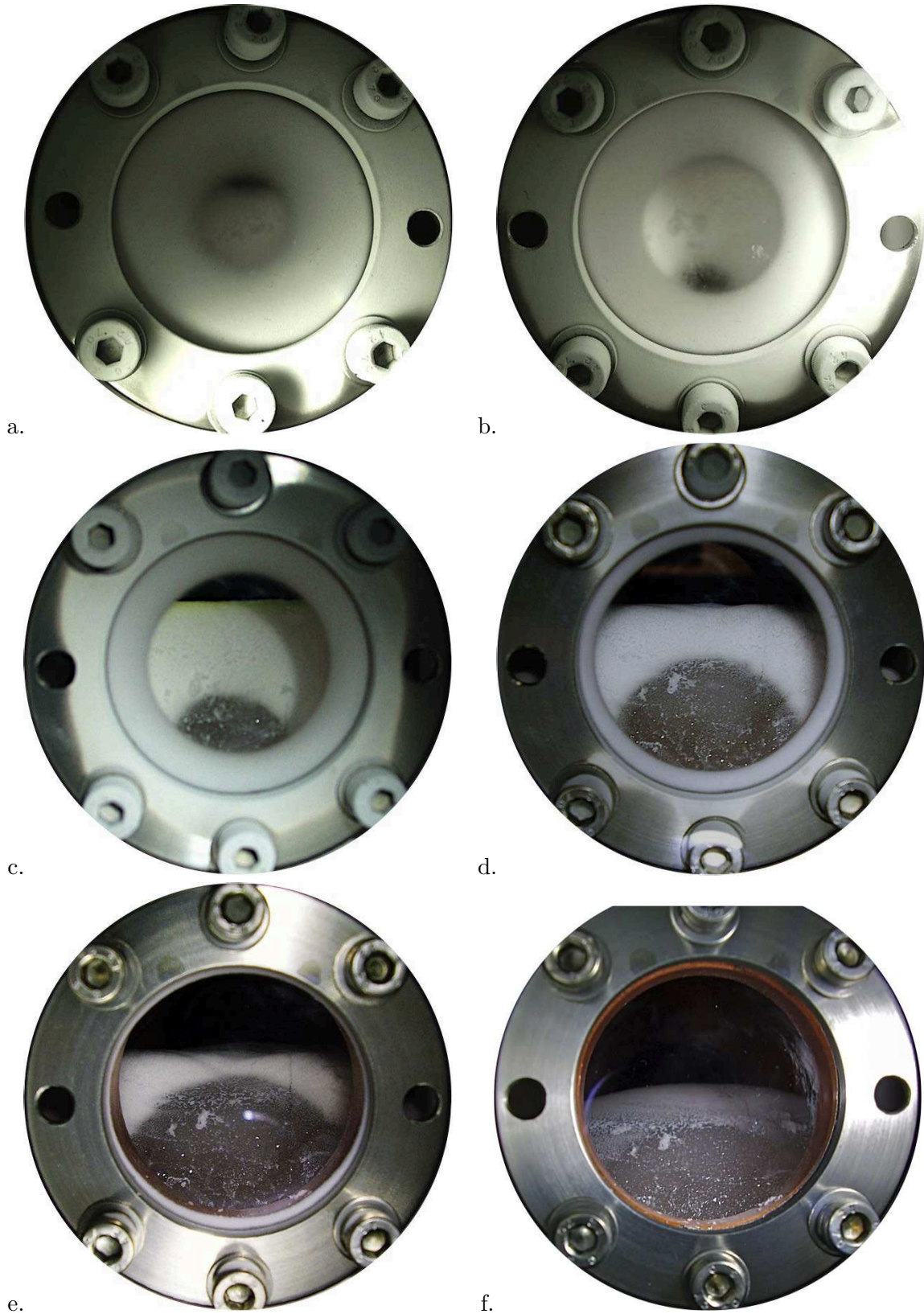


FIGURE 6.4 – Croissance d'une couche métamorphisée par le bas d'un échantillon de neige de CO_2 . Quatre semaines séparent la première de la dernière image. a : 10^{ème} jour (noté J10), b : J11, c : J13, d : J17, e : J21, f : J43. A J13 (c.) le sommet du dôme de slab est déjà émergé au centre de la surface de neige. Sur cette vue par une fenêtre latérale on remarque la couronne de givre de glace d'eau et sa disparition progressive.

l'équilibre thermique en surface de l'échantillon donc son profil horizontal de température. Les gradients de température abordés au chapitre précédent lors de la condensation de gaz sans la présence initiale de neige peuvent être transposés au cas du métamorphisme de la neige, non pas de façon absolue mais la forme du slab résultant doit être similaire.

Les rayonnements thermiques émis ou transmis par les vitres latérales ne sont pas négligeables : on observe dans l'échantillon une érosion marquée en face de ces fenêtres, le cylindre y étant localement creusé. Cette sublimation préférentielle a l'avantage d'offrir à l'observateur une vue plus intérieure de l'échantillon, et de suivre plus précisément la progression du slab. En effet sans ce creusement on n'aurait accès qu'au bord du dôme de slab, "en retard" par rapport à son sommet masqué par la neige.

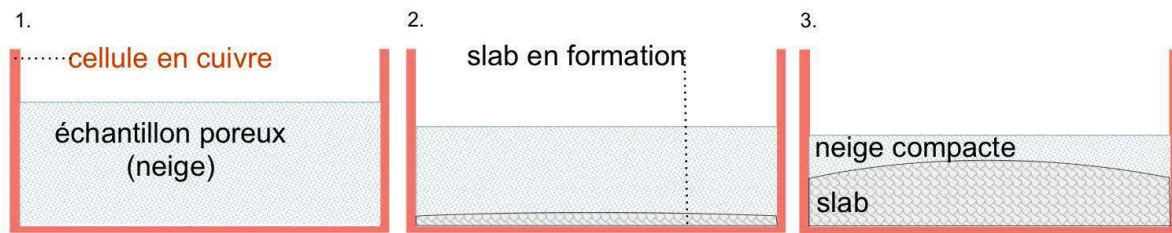


FIGURE 6.5 – Schéma de formation et progression d'un slab à partir de neige compacte par réchauffement de la base, tel qu'observé dans la cellule environnementale de CarboNIR. 1 : Échantillon initial de neige compacte, 2 : Apparition d'un slab au bas de l'échantillon, 3 : Progression du slab à l'intérieur de l'échantillon.

Suivi de la croissance du slab

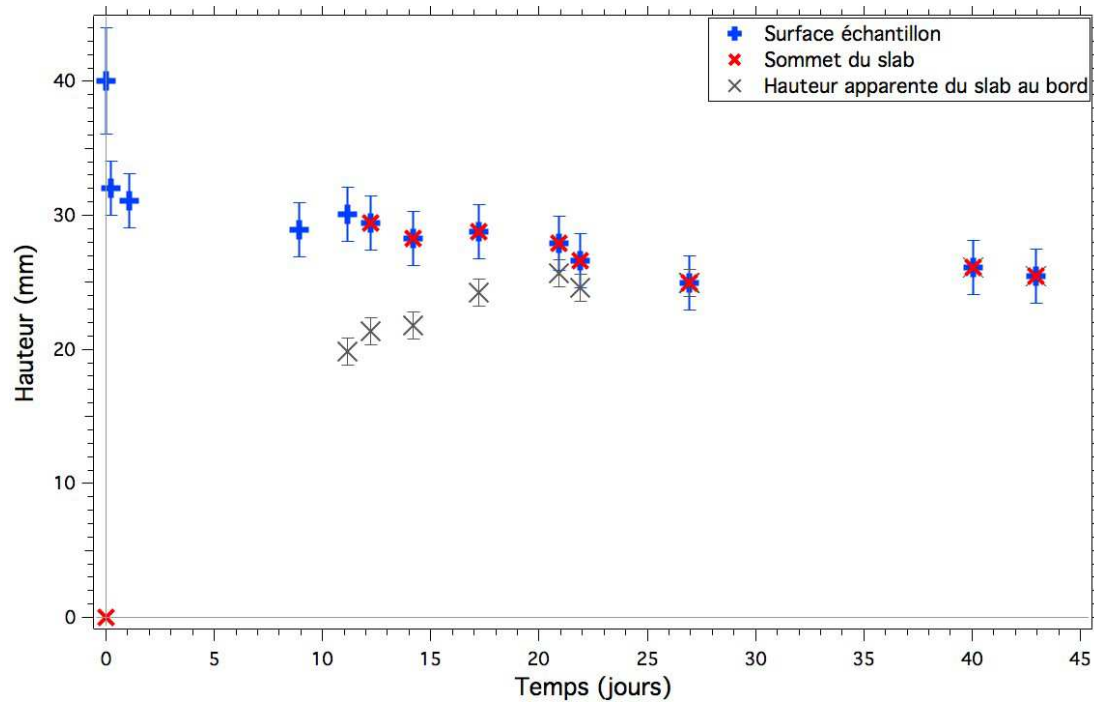
La progression verticale du métamorphisme a été suivie en mesurant la hauteur de la couche compacte, à partir d'observations latérales. Une des deux vitres latérales est choisie pour être le côté de suivi de la progression, l'évolution pouvant différer selon le lieu dans la cellule (du côté non retenu le slab est longtemps masqué par une couche de neige très fine).

Les premières heures d'expérience, des observations en transmission de l'intérieur de la cellule à travers l'épais givre ont montré que la surface de l'échantillon était légèrement penchée d'une fenêtre vers l'autre (cf. Figure 6.3 dont l'image de droite correspond à la vue utilisée pour les mesures). Ce pendage de quelques millimètres (< 1 cm) provient vraisemblablement d'une imprécision dans l'écimage du cylindre de neige lors de sa mise en place. Les conditions de cette mise en place nécessitant une très grande rapidité permettent de le comprendre. Par la suite la transformation de l'échantillon dissipe le pendage.

La Figure 6.6 présente les hauteurs d'échantillon mesurées pendant 44 jours, correspondant aux observations en Figure 6.4. Ces hauteurs sont celles au centre de l'échantillon : d'abord le centre d'une surface plane de neige puis le sommet du dôme de glace compacte lorsque celui-ci émerge (dans ce cas la formule présentée en 4.1.1.2 est utilisée pour corriger les effets de profondeur et parallaxe). Par la méthode employée, les mesures de hauteurs sont associées à une incertitude estimée à $\pm 1,5$ mm. Après une forte et rapide baisse de hauteur au commencement, on observe un tassement lent et progressif de l'échantillon ($\sim -0,15$ mm/jour en moyenne sur la durée totale présentée à partir du deuxième jour).

La Figure 6.6 indique également la hauteur apparente du slab sur le côté de l'échantillon. A cause de la croissance en dôme, cette hauteur est inférieure à celle du sommet. Au fur et à

A.



B.

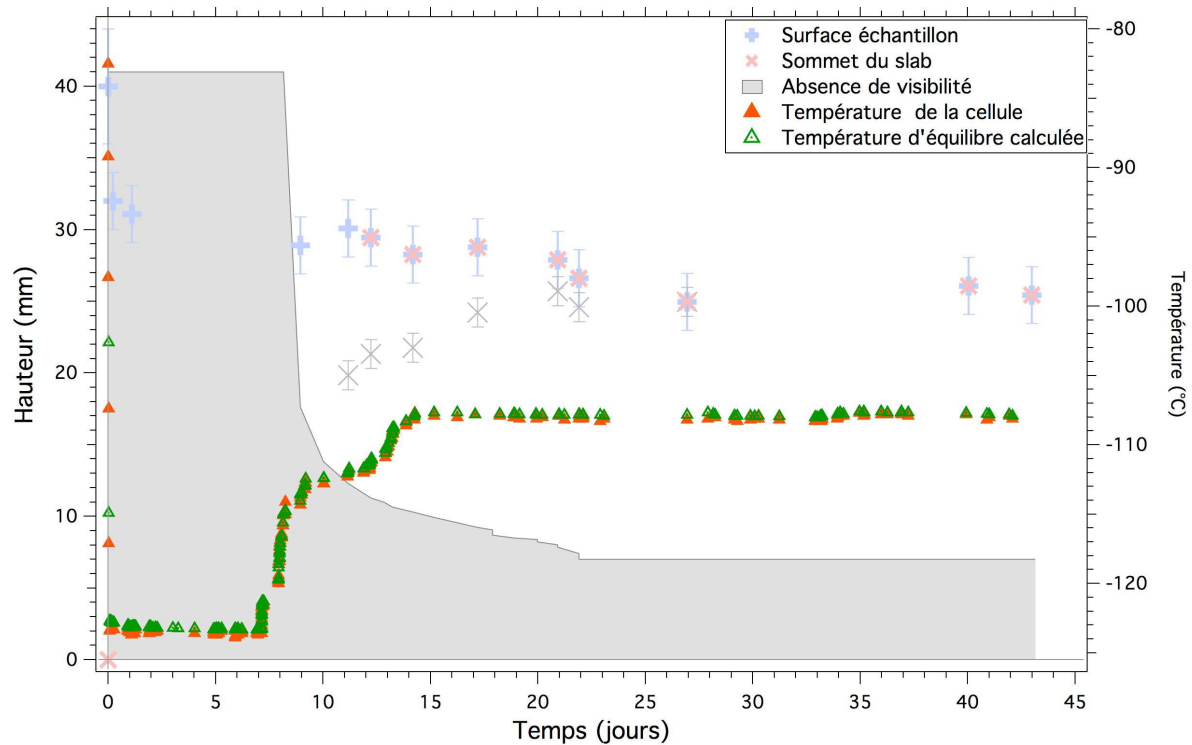


FIGURE 6.6 – Evolutions journalières des hauteurs de l'échantillon de neige et du slab de glace de CO_2 (A), et évolution des températures (B) dans la cellule. L'échantillon est mis en place à $t=0$ (jour 1). La température initiale à la base de la cellule est $-123,5^\circ\text{C}$. Avant le troisième jour le slab n'est pas visible à cause du givre sur la vitre latérale d'observation. La zone grisée sur le graphique B. repère l'absence de visibilité, par l'écart de 7 mm entre le fond et le bas de la fenêtre, et par le givre : jusqu'au 9^{ème} jour l'aire totale de la vitre en est recouverte, ensuite il disparaît progressivement depuis le centre. La température de la cellule est celle mesurée dans la base en cuivre, et température d'équilibre calculée est la valeur théorique associée à la pression mesurée dans la cellule. L'évolution aux premières heures est présentée plus précisément en Figure 6.12.

mesure du retrait de la neige vers le centre en réponse à la sublimation en face des fenêtres latérales, le profil de slab observable se rapproche du centre du slab et par conséquent du sommet du dôme. Le slab émerge au centre au 13^{ème} jour, tandis qu'au bord il faut attendre plus de dix jours supplémentaires pour que la neige disparaisse complètement. L'émergence se manifeste sous la forme d'une tâche visiblement moins diffusante en surface, non centrée, qui s'agrandit par la suite. Lorsque tout l'échantillon initial a métamorphisé, le dôme culmine à 25 mm environ.

Le graphique de la Figure 6.6.B indique les températures enregistrées par le capteur thermique sous la cellule et les valeurs de température d'équilibre correspondant aux pressions mesurées, ainsi que la visibilité de l'échantillon par la fenêtre latérale. On peut noter la rapide dissipation du givre en réponse à l'augmentation imposée de température.

6.2 Propriétés structurales

Le métamorphisme de la neige de CO₂ forme une couche de slab dont les caractéristiques physiques diffèrent du type de slab obtenu au Chapitre 5. Ces propriétés sont ici présentées.

6.2.1 Volume du slab

A la fin de l'expérience présentée en Figure 6.4 le CO₂ initial a été métamorphisé dans quasiment sa totalité : le cylindre de neige blanche s'est transformé en un dôme de glace translucide. La masse de CO₂ initiale est conservée grâce à la fermeture de la cellule.

La porosité de la nouvelle couche peut être considérée nulle. La modification de grains de CO₂ solide dans un environnement gazeux du même composé est propice à combler au maximum la porosité de la neige initiale, et cela est conforté par le fait qu'on ne voit pas de bulles dans la couche métamorphisée. Prenant donc pour valeur de la masse volumique du slab $m_{v_{slab}} = 1562 \text{ kg.m}^{-3}$, le volume final correspondant est obtenu à partir de la masse initiale de neige m_0 :

$$V_{slab} = \frac{m_0}{m_{v_{slab}}} \quad (6.3)$$

$$V_{slab} = 102,2 \text{ cm}^3$$

Cette valeur peut être utilisée comme référence pour trouver l'équation de volume qui correspond le plus à la forme adoptée par l'échantillon. Une telle équation serait utile pour déterminer de manière satisfaisante le volume de la couche métamorphisée à tout instant au cours de sa croissance, grâce à la seule mesure de hauteur à cet instant. En effet la forme du slab n'est pas triviale. Il est assez difficile d'avoir une vue d'ensemble du contenu de la cellule, notamment à cause de l'opacité du couvercle de la cellule recouvert de givre. Par les vitres latérales, le dôme de glace final apparaît asymétrique. En particulier, la sublimation préférentielle en face des vitres se traduit par un dôme d'apparence plus pointue lorsqu'observé perpendiculairement à l'axe des fenêtres latérales (cf. Figure 6.7).

Différentes approches peuvent être envisagées pour calculer le volume de slab : équation d'une demie-boule, d'une calotte sphérique, ou d'un demi sphéroïde oblat, ou encore le partage du slab en une de ces trois formes et d'un cylindre sous-jacent (ce cylindre traduit l'observation que dans sa partie basse le slab épouse les parois presque jusqu'à la hauteur du bas des niches d'enfoncement latérales, à 7 mm au-dessus du fond). Ces trois premières équations sont reportées en annexe A. En approximant le slab par un dôme symétrique, on peut soit considérer le profil transverse a du schéma de la Figure 6.7 soit son pendant perpendiculaire, le profil b , de concavité plus marquée. L'utilisation du profil b conduit à une valeur sous-estimée

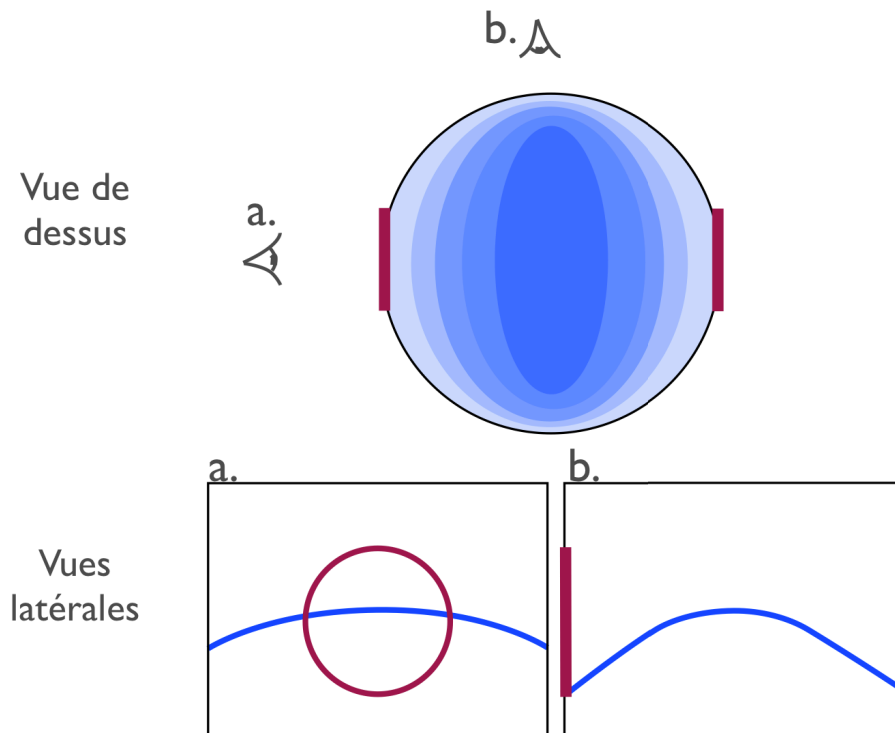


FIGURE 6.7 – Schémas des différentes vues du slab final formé par métamorphisme.

du volume réel du slab car il répercute les pertes en face des vitres sur tout le périmètre, tandis que le profil *a* en donne une valeur surestimée.

L'application de ces différentes approches à notre cas donne des valeurs entre 89 et 126 cm^3 et montre que c'est l'équation du volume d'une demie-boule qui fournit simplement la valeur la plus proche du volume de slab estimé (101,8 cm^3).

6.2.2 Caractéristiques des grains de CO_2 solide

Neige initiale

La neige utilisée pour les expériences est constituée de grains micrométriques, à l'œil il est difficile de discerner leur forme. Ainsi la surface de l'échantillon apparaît lisse ; la granulosité est à peine perceptible. A cause de ces faibles tailles de grains ne pouvant pas être précisément mesurées par les moyens à disposition, il est difficile de décrire et quantifier toute évolution qui se produirait en amont ou parallèlement à la formation du slab. Il se peut bien que la neige dense et poreuse subisse des modifications intermédiaires, comme indiqué par le phénomène illustré en Figure 6.8. A cette occasion une fissure a divisé horizontalement le cylindre de neige. La couche supérieure, vraisemblablement isolée thermiquement n'a pas suivi, ou plus lentement, les modifications structurales et texturales imposées par les contraintes thermiques du bas de la cellule, en conservant sa blancheur de neige "fraîche" tandis que la seconde est devenue plus translucide. La différence est faible mais la juxtaposition des couches offre un contraste suffisant pour observer le changement.

Dans le slab

Le slab se distingue aisément de la neige compacte par sa texture. La taille des grains est modifiée par le processus de métamorphisme. Les premiers jours les grains de slab sont très petits (de l'ordre du dixième de millimètre) mais visiblement plus gros et jointifs que ceux de la neige dense et poreuse dans la couche supérieure. Ils apparaissent plus translucides et anguleux. Les observations visuelles à angles de phase proches de 0° ou 90° , tels que permises par la configuration du dispositif expérimental, révèlent des dizaines de petites réflexions de type spéculaire. Ces réflexions intenses sur des facettes de cristaux en surface persistent plus ou moins intensément pendant toute la durée de croissance du slab.

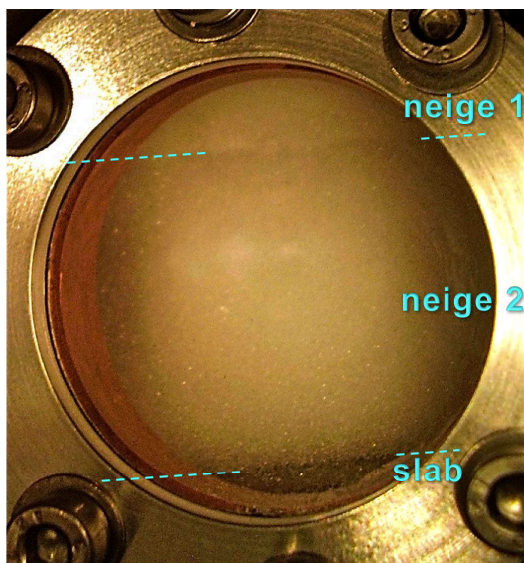


FIGURE 6.8 – Observation de trois couches distinctes de CO_2 solide. Vue latérale ; de bas en haut : slab de glace, neige dense devenue plus translucide, neige dense non évoluée. La propagation d'une fissure a séparé la neige en deux couches, initialement similaires.

Une dizaine de jours après la première vue du slab, les réflexions spéculaires sont encore nombreuses mais les facettes des grains observés en face de la vitre latérale semblent plus grandes. Il semble que leur arrangement évolue vers une organisation avec orientation préférentielle qui se traduit par des réflexions spéculaires dans moins de directions. Beaucoup de facettes sont rectangulaires, de tailles variables (quelques centaines de microns ; 1 mm pour les plus gros). Les grains vers le bas semblent plus gros que ceux des parties plus hautes, formées plus récemment.

6.2.3 Diffusion de la lumière

Par l'augmentation de taille de grains et la baisse de porosité, le métamorphisme entraîne une modification importante de la diffusion dans le CO_2 solide. Alors que la neige diffuse totalement le rayonnement visible incident dans les premiers millimètres d'épaisseur, la couche de slab est plus favorable à une pénétration du rayonnement en profondeur. Malgré le fait que cette glace ne soit pas transparente mais seulement translucide, ses propriétés de transmission sont importantes. A faible angle de phase (Figure 6.9.A) la surface de la neige réfléchit et diffuse le faisceau incident tandis que, hormis quelques réflexions spéculaires, la majeure partie du flux entre dans le slab. La Figure 6.9.B illustre le fait que sur la Figure 6.9.A la tonalité apparente sombre contrastant avec la neige est liée à la faible quantité de rayonnement entré dans le slab qui y est diffusé et en ressort du même côté. En effet, à angle de phase supérieur, le slab éclairé directement par le haut ou par la neige est capable de transmettre fortement la lumière. La transmissivité du slab permet à la lumière de traverser notre échantillon sur tout son diamètre avec peu de diffusion (Figure 6.9).

La transmission de la lumière par le slab de glace est donc considérablement meilleure que par la neige initiale. Ce changement des propriétés de transfert radiatif est dû à la quasi-disparition de la porosité et à l'augmentation forte de la taille des grains (de la dizaine de microns à quelques dixièmes de millimètres). Il se forme un polycristal. Il y a alors beaucoup moins de facteurs de diffusion dans la couche traversée. Aussi, les grains, plus gros et jointifs, augmentent la transmissivité de la glace dans la gamme spectrale du visible.

6.3 Processus thermodynamiques liés à la progression du slab

L'échantillon de neige dense et poreuse placée dans le système expérimental CarboNIR a conduit à la croissance d'une couche compacte translucide. Je vais ici identifier les processus responsables de cette transformation.

6.3.1 Gradients thermiques

Sublimation-condensation

Le bloc de neige initial est formé dans le laboratoire à pression atmosphérique, sa température est donc $-78,5^{\circ}\text{C}$ environ. Il est placé dans la cellule en cuivre à $-125,5^{\circ}\text{C}$. L'échantillon est ainsi soumis instantanément à un fort refroidissement, de $\Delta T = 47^{\circ}\text{C}$, tout particulièrement à sa base au contact du fond en cuivre (le contact avec la paroi verticale est moindre). Dans un solide stable une telle variation serait associée à un flux vertical de chaleur inférieur à environ 3 W dans l'épaisseur de l'échantillon (cf. équation 2.11), cependant dans le cas présent la mise à l'équilibre thermique ne fait pas intervenir seulement de la conduction. En effet, ce fort écart thermique entraîne dans l'échantillon du métamorphisme de gradient. Le gradient vertical de température a pour conséquence un déplacement de matière par sublimation-recondensation à travers la porosité du bloc (cf. Figure 6.10). Le fond de la cellule constitue un point froid, il y a donc condensation au bas de l'échantillon entre les grains de neige déjà présents, ce qui crée la couche compacte observée. Par la suite, la recondensation s'effectue à l'interface neige-slab étanche.

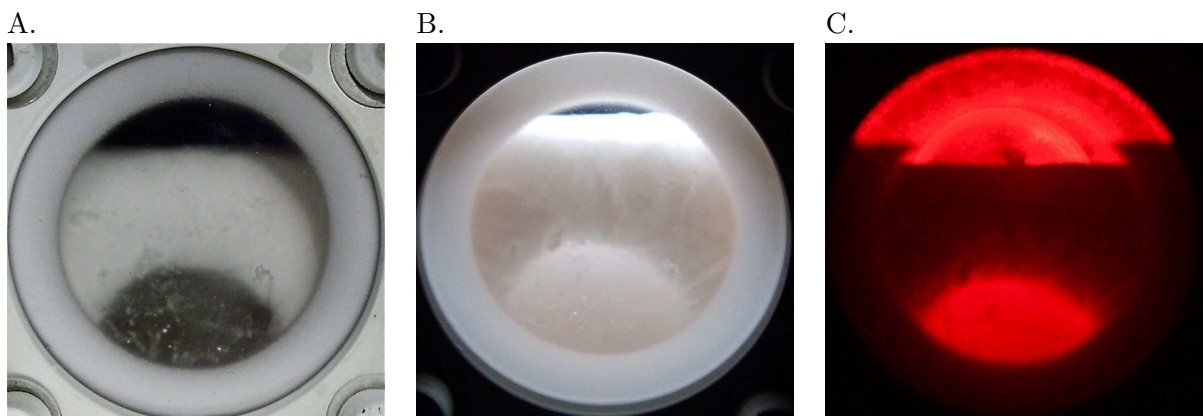


FIGURE 6.9 – Echantillon de neige partiellement métamorphisé observé avec différents éclairages. A : à très faible angle de phase ($\Theta_{\phi} \sim 0^{\circ}$), B : éclairage par le haut ($\Theta_{\phi} \sim 90^{\circ}$), le sommet du slab émerge en surface de la couche de neige, C : éclairage en lumière rouge par l'arrière ($\Theta_{\phi} \sim 180^{\circ}$). Photographies au jour 14.

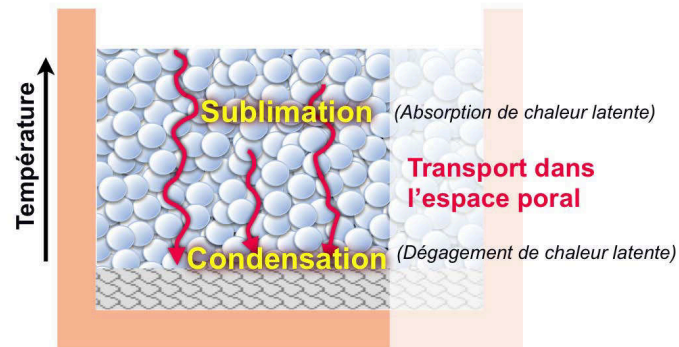


FIGURE 6.10 – Schéma du processus de métamorphisme dans l'échantillon. Le transport de matière sublimée, depuis la neige vers le slab, est provoqué par la présence d'un gradient thermique vertical.

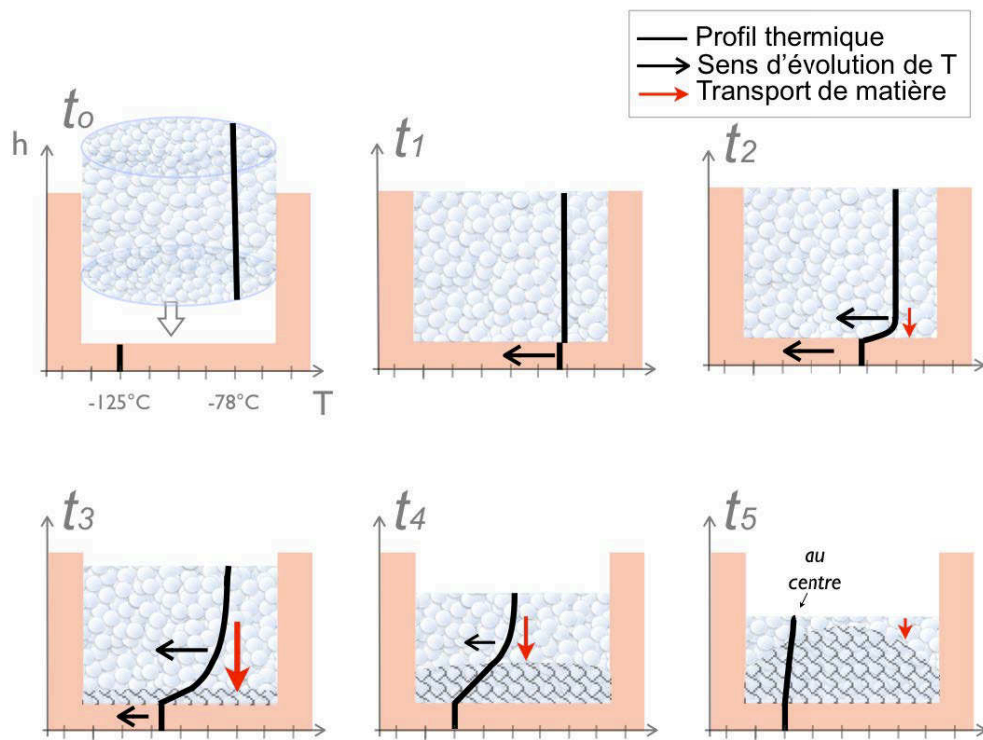


FIGURE 6.11 – Schémas d'évolution du profil thermique dans l'échantillon. Les gradients de température (T) indiqués correspondent à ceux au centre de la cellule. Les schémas t_0 à t_5 sont chronologiques et illustrent qualitativement l'évolution de l'échantillon dans les premières heures qui suivent sa mise en place ; t_0 est l'instant initial, suivi immédiatement de t_1 puis t_2 (écarts de l'ordre de la minute).

Quantification du métamorphisme initial

La quantité relocalisée par le seul fait du refroidissement initial de l'échantillon, si l'on considère qu'il se fait exclusivement par sublimation du CO_2 et apport de chaleur latente au cryostat par recondensation au fond, peut être estimée par la formule suivante :

$$m_{reloc} = \frac{\Delta T m_o c_p}{L_{\text{CO}_2}} \quad (6.4)$$

$$m_{reloc} \simeq 15,25 \text{ g} \quad (6.5)$$

(avec : chaleur latente de sublimation $L_{\text{CO}_2}(-78^\circ \text{C}) = 572,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$, capacité calorifique massique $c_p = 1,164 \text{ kJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température moyenne $T = -102^\circ \text{C}$, et masse d'échantillon $m_o = 159,7 \text{ g}$).

Ce CO_2 recondense dans les pores du bas du bloc de neige, qui représentent rappelons-le $\rho = 49\%$ du volume d'échantillon initial. La couche compacte résultante a donc la masse $m_{slab}(t_1)$ suivante :

$$m_{slab}(t_1) = \frac{m_{reloc}}{\rho} \quad (6.6)$$

$$m_{slab}(t_1) \simeq 31,1 \text{ g} \quad (6.7)$$

Pour une masse volumique de slab de 1562 kg.m^{-3} , le volume de cette couche cylindrique est alors :

$$V_{slab}(t_1) \simeq 19,9 \text{ cm}^3. \quad (6.8)$$

Le choc thermique s'effectue a priori au contact de toute la base ; on peut s'attendre à ce que la couche dense qui en résulte occupe toute la surface circulaire de la cellule. Si elle forme un cylindre, sa hauteur est $h_{slab}(t_1) = 4 \text{ mm}$ (on peut négliger les flux extérieurs incidents qui par la suite façonnent un dôme et non un cylindre). Cela correspond à une baisse de hauteur de neige de $\rho \cdot (\rho \cdot h_{slab}(t_1)) = 3,5 \text{ mm}$. Cette valeur est d'un ordre de grandeur cohérent mais, aux incertitudes de mesure près, elle semble plus faible que ce qui est observé ($8 \pm 6 \text{ mm}$, cf. Figure 6.6.A). La différence pourrait être due à des facteurs complémentaires responsables de la croissance du slab (flux thermiques incidents venant des parois métalliques notamment).

Evolution des températures

Le processus de transport de gaz CO_2 dans l'espace des pores est associé à un transport de chaleur latente. Dès que la neige est mise au contact du cuivre plus froid, le fort gradient thermique y provoque un métamorphisme rapide. Une grande quantité de chaleur latente est alors apportée au fond, ce qui favorise (en plus de la température relativement élevée de la neige) la brusque montée en température du fond en cuivre malgré l'action du cryostat (cf. Figure 6.12). La température dans le cuivre diminue ensuite progressivement (dans le cas présent, en une heure environ elle avait repris une valeur proche de celle imposée).

La croissance de la couche de glace compacte entraîne une modification des gradients de température au fil du temps (Figure 6.11), du fait que le slab a une meilleure conductivité thermique que la neige (la différence de porosité la rend environ deux fois meilleure). A mesure que le métamorphisme progresse, l'ensemble de l'échantillon devient plus conducteur et la température de surface se rapproche alors de celle imposée au cuivre. Toutefois, le bilan thermique doit aussi prendre en compte l'émission et l'absorption de rayonnement par la surface de l'échantillon et les transferts de chaleur latente pour déterminer la température d'équilibre de la surface.

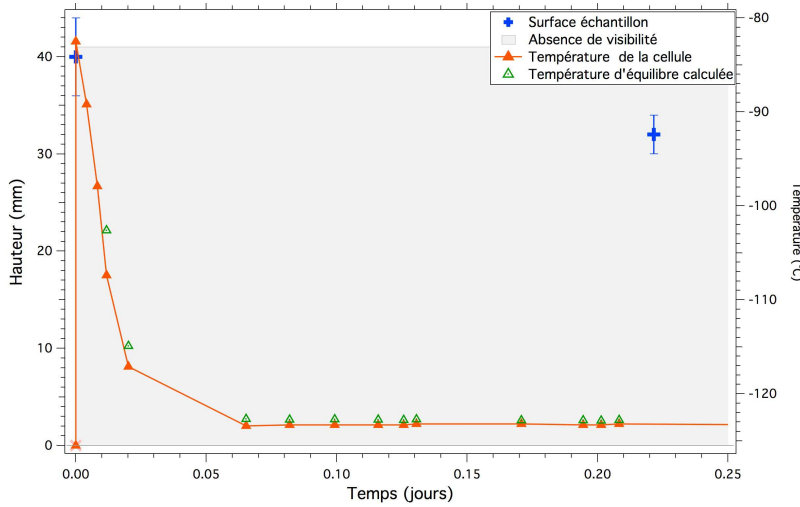


FIGURE 6.12 – Evolution de la température de la cellule les premières heures suivant l'insertion de la neige carbonique. Zoom temporel sur les premières heures de la Figure 6.6. La *température d'équilibre calculée* est la valeur associée à la pression totale mesurée dans la cellule (d'après l'équation 2.15). L'absence de visibilité directe de l'échantillon est due à du givre épais sur les vitres.

Après le début de l'expérience, la pression totale mesurée dans la cellule décroît assez rapidement. Son évolution suit la baisse de température dans le cuivre, comme l'illustre en Figure 6.12 le tracé des températures calculées à partir des valeurs de pression mesurée (cf. équation 2.15). En moins de deux heures la pression atteint 9 mbar, ce qui correspond à une température d'équilibre proche de la température du cuivre. Ceci indique que la majeure partie de l'échantillon a été refroidie. En moins de deux heures un état thermique quasiment stationnaire est atteint (les données ne permettent pas de connaître précisément quand, entre 1 et 2 h après l'insertion). La sublimation et la condensation à l'intérieur et en surface de l'échantillon permettent donc de compenser les gradients thermiques beaucoup plus rapidement que par simple conduction thermique.

Dans la suite de l'expérience, quand le dôme de slab est créé (et hors variations imposées de température) il subit un réajustement progressif de sa forme pour tendre encore plus vers l'équilibre thermodynamique. Son sommet gagne légèrement de la hauteur, par un processus similaire à celui présenté dans le chapitre 5 (cf. 5.1.2). Les gradients thermiques dans l'épaisseur de glace diminuent alors, et par conséquent la pression totale dans la cellule également.

6.3.2 Augmentations imposées de température

Quand on commence à appliquer des augmentations de température au fond de la cellule (après plus d'une semaine) le slab est déjà épais, le gradient entre l'interface neige-slab et la surface est alors atténué. Suite aux légères augmentations de températures imposées à la base, le système montre une durée de l'ordre de quelques dizaines de minutes pour atteindre la pression d'équilibre (Figure 6.13).

Les courbes de pression mesurées ne mettent pas en évidence une variation nette de la vitesse d'évolution en fonction du réchauffement (ΔT) appliqué (pentes initiales des courbes de la Figure 6.13 : 0,094 mbar/mn, 0,072 mbar/mn, 0,131 mbar/mn et 0,129 mbar/mn pour des ΔT de +0,3 K, +0,5 K, +0,6 K et +1,0 K respectivement). Ce temps de retour à une situation stable traduit la progression du gradient thermique dans l'échantillon. Les valeurs représentées en Figure 6.13 sont associées à des réchauffements imposés entre les jours 8 à 15, c'est-à-dire quand il restait une quantité non négligeable de neige, cependant le slab était déjà

très épais. La conductivité thermique du slab contrôle alors l'évolution de température. La modification de pression, c'est-à-dire la mise à l'équilibre thermique, s'achève en une demi-heure environ pour un échantillon de près de 3 cm de haut.

D'autre part, l'absence de variation imposée de température pendant plusieurs jours après la première quinzaine de jours d'expérimentations montre que le métamorphisme de la neige est entretenue par des flux thermiques incidents indépendants des contraintes ponctuelles imposées par l'expérimentateur : la quantité de neige initiale encore présente sur le haut de l'échantillon diminue visiblement et progressivement, jusqu'à disparaître totalement au profit de la glace compacte (cf. Figure 6.6).

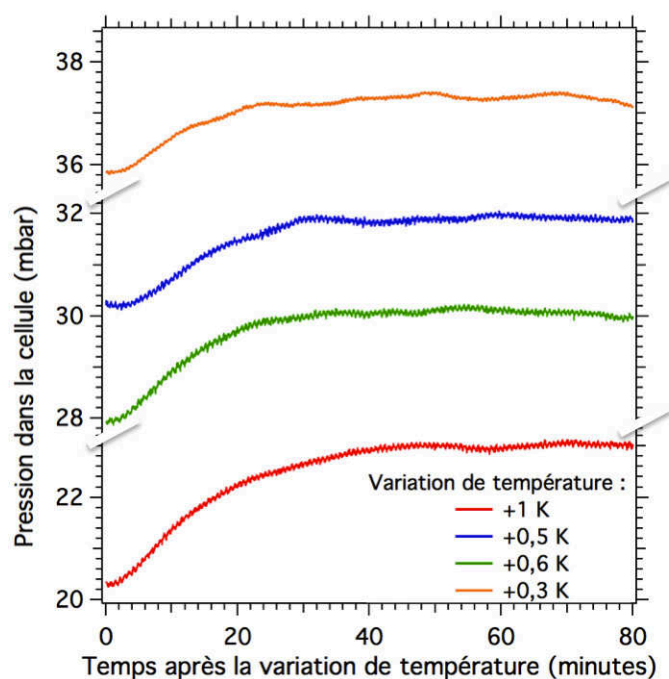


FIGURE 6.13 – Evolution de la pression de CO_2 dans la cellule en fonction du temps pour différentes valeurs de réchauffement imposé. L'origine des abscisses correspond à l'instant de la variation de température à la base de l'échantillon de neige. Cette variation se produit presque instantanément après l'augmentation de température dans le cuivre. L'axe des ordonnées est interrompu pour faciliter la comparaison visuelle des courbes entre elles.

6.3.3 Flux émis et reçus

Au-delà du métamorphisme initial, vraisemblablement de grande ampleur, lié au fort gradient thermique lors de la mise en place de la neige, la transformation de la neige en slab est entretenue par d'autres facteurs que nous allons maintenant aborder.

En surface et en haut de l'échantillon

Le métamorphisme se poursuit pendant de nombreux jours après la mise en place, jusqu'à la disparition totale de la phase poreuse de départ (après trois semaines environ). Les flux thermiques émis et reçus doivent l'alimenter en créant des gradients de température dans l'échantillon, que les flux de sublimation-condensation tendent à annuler. On peut s'attendre à des gradients bien moindres que celui initial, il suffit de différences faibles pour entraîner la

relocalisation de CO_2 des points les plus "chauds" à ceux plus froids, et cela est cohérent avec la lente progression observée.

Le haut de l'échantillon est une surface importante pour le bilan radiatif : il perd de l'énergie par émission infrarouge, mais il en gagne aussi en recevant une part importante de flux provenant du cuivre et du couvercle dont il est relativement proche (Figure 6.14).

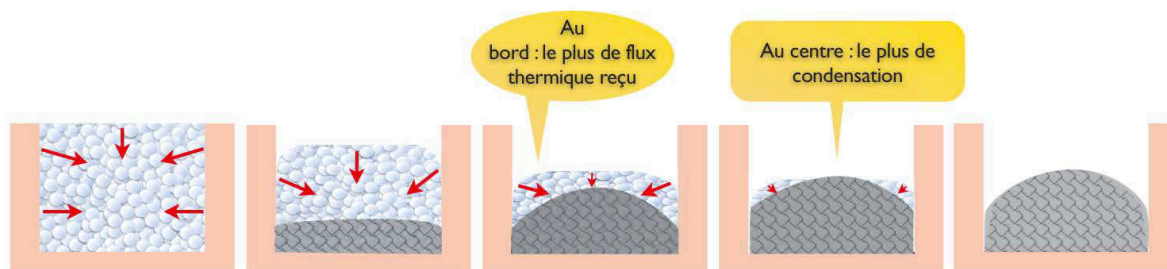


FIGURE 6.14 – Schéma des flux thermiques incidents dans la neige à l'origine de la progression du slab.

Nous pouvons calculer les ordres de grandeurs impliqués dans ces échanges. Le flux thermique provenant de la chambre froide à travers la vitre en saphir est d'environ 457 W.m^{-2} (approximation rayonnement de corps noir à 25°C , cf. Figure 2.3), mais la vitre en saphir écrante les longueurs d'onde supérieures à $6 \mu\text{m}$ (cf. 3.1.2). D'après le coefficient de transmission pour les deux vitres en saphir ($\sim 64\%$), le flux de la chambre froide qui les traverse est alors de **54 mW** environ. La surface d'échantillon reçoit en plus l'émission thermique de cette vitre et de sa bride en inox. Par leur exposition aux rayonnements extérieurs et le contact thermique imparfait avec le cuivre (via le joint en graisse cryogénique), ces éléments sont a priori à une température légèrement supérieure à celle du fond en cuivre ; prenons -121°C . Le flux correspondant émis depuis le couvercle est environ **60 mW** (en prenant pour le saphir et l'inox une même valeur approchée d'émissivité : 0,4 ; la valeur pour notre inox n'est pas précisément connue, elle varie beaucoup selon l'état de surface du matériau). Ce sont des quantités au niveau du couvercle : par son éloignement l'échantillon reçoit une quantité moindre. Ce paramètre géométrique peut amplifier la différence de flux et donc de température entre le centre et les bords, et ainsi favoriser la progression du slab sous forme de dôme. La géométrie serait aussi à considérer dans le cas du flux émis par la paroi en cuivre, sur les quelques 2 cm au-dessus de l'échantillon : au moins **7 mW** (on considère $\epsilon=0,05$ à $T=-123^\circ \text{C}$, mais l'émissivité pourrait être supérieure à cause de l'oxydation du cuivre, visible mais difficilement quantifiable). En parallèle, on peut estimer le flux émis par la surface de CO_2 solide à $\sim 60 \text{ mW}$ (au premier ordre ; pour de la neige de CO_2 pure à petits grains, soit de 100 à $200 \mu\text{m}$, on prend une émissivité égale à 0,4. On considère une température de surface de -123°C). Ce calcul montre, pour une surface de CO_2 solide à 2 cm du couvercle et aux températures utilisées dans l'expérience présentée ici, l'importance des flux thermiques incidents sur l'échantillon, notamment des parois, par rapport à son émission thermique propre. Une étude plus approfondie prenant en compte les angles solides (cf. annexe B) et les flux de chaleur latente permettraient un bilan radiatif plus précis ; l'estimation indique toutefois que le bilan prenant en compte les flux thermiques émis et reçus serait plus positif sur les bords qu'au centre de l'échantillon (le bilan thermique pourrait même éventuellement être négatif au niveau de l'axe central). Il existe donc un gradient latéral de flux thermique et de température, qui sera contrebalancé par un transport de CO_2 des bords vers le centre, créant ainsi le slab en forme de dôme (cf. Figure 6.4 et schéma en Figure 6.15).

En outre, pour ce qui concerne la dimension verticale on peut noter que le bilan thermique est vraisemblablement négatif à la base de l'échantillon, grâce au contact thermique du cryostat.

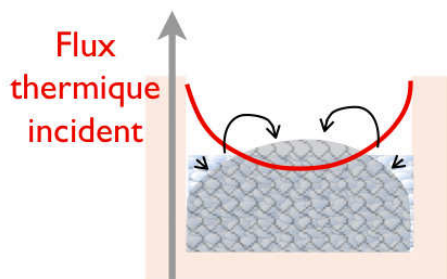


FIGURE 6.15 – Transport de matière en réponse à la distribution de flux thermiques incidents. Les parois verticales sont une source importante d'apport calorifique, le flux incident (répartition schématisée par la courbe rouge) est moindre au centre du dôme. Les flèches noires indiquent le transport de matière (par sublimation-condensation) des zones qui reçoivent le plus de flux à celles qui en ont le moins, via l'extérieur de l'échantillon ou la porosité.

Flux reçus latéralement

Les parois latérales de la cellule, à température supérieure à celle du fond, sont une source calorifique pour le cylindre de CO_2 solide. Il en résulte une sublimation accrue des bords de l'échantillon, qui s'éloignent rapidement des parois en cuivre. Ainsi, le diamètre de l'échantillon diminue. Dès les premiers jours l'écart entre la glace et le cuivre est nettement visible. Cette distance atteint un millimètre environ après une semaine. Le retrait est beaucoup plus marqué en face des fenêtres latérales. L'espace entre la neige et la paroi favorise la déportation et le basculement de l'échantillon.

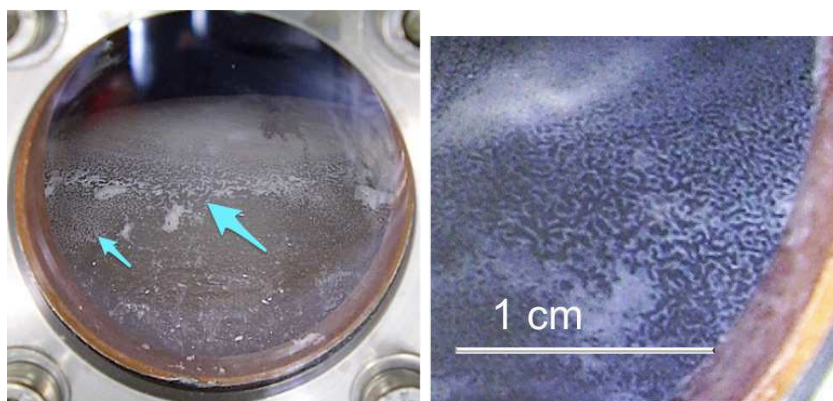


FIGURE 6.16 – Formes particulières créées par de fines particules de neige, probablement H_2O , en surface du slab. A : les dessins sont localisés vers le sommet du slab (rappel : le diamètre de fenêtre mesure 34 mm) ; B : vus de plus près, de l'autre côté de l'échantillon.

Lorsque la neige a presque disparu, des hétérogénéités sont observées en surface du dôme de slab, constituées par un dépôt à grains minuscules (de l'ordre de la dizaine de microns) particulièrement diffusants. Cette neige très fine est très probablement de la neige H_2O (de l'eau peut être incorporée au CO_2 solide lors de la formation du bloc de neige ou lors de

sa mise en place dans la cellule). A mi-hauteur, cette très fine poudre diffusante dessine des formes de vermicelles en surface du slab (cf. Figure 6.16). Ceci est observé par les deux fenêtres latérales, comme si ces dessins étaient répartis en un anneau ; la partie la plus basse du slab n'en a pas. Les formes de vermicelles sont vraisemblablement liées au réseau formé par les joints de grains en surface. Ils indiqueraient ainsi des diamètres de grains de slab de CO₂ de l'ordre de la centaine de microns. La fine poudre neigeuse qui forme ces dessins a pu arriver dans les joints de grains par sublimation des facettes de surface et recondensation dans ces légers sillons agissants comme des pièges froids. Les zones de glace les plus basses, donc plus proches des fenêtres, ont peu ou pas de ces particules très fines tandis qu'au sommet, zone relativement froide, la poudre forme une fine couche assez continue. Elle a tendance à rester en place : comme la neige est diffusante, le rayonnement qui lui arrive dessus aux joints de grains atteint peu la surface de slab en dessous. Aussi, par effets d'angles le flux incident atteignant les parois inclinées des joints de grains est moindre qu'à la surface des cristaux. Donc au niveau des joints la sublimation est moins favorable que sur les facettes de surface.

Cette répartition non homogène sur le slab illustre que les phénomènes thermodynamiques étudiés sont sensibles aux paramètres radiatifs, localement, même à des écarts faibles.

6.4 Evolution spectrale

Pour mesurer l'évolution des caractéristiques de la glace étudiée, des spectres en réflectance ont été acquis avec le spectrogonio-radiomètre dans la gamme spectrale [1,3-3,2 μm], avec un pas et une résolution spectrale fixés (cf. 4.3.1). La configuration angulaire de mesure utilisée est (0° ; -25°).

Pour chaque longueur d'onde émise par le spectromètre, le rayonnement traverse les deux fenêtres en saphir du dispositif et atteint la surface de l'échantillon. Les premiers jours, cette surface est celle de la neige. Cette couche est très diffusante, la pénétration dans l'échantillon doit être faible (< 1 mm). Dès que le slab devient latéralement observable (après le jour 11, cf. Figure 6.6) son sommet est à moins d'un centimètre de la surface. A partir du treizième jour le slab émerge au centre de la surface de neige : le haut du slab pourrait alors être directement analysé. Toutefois, le sommet de l'échantillon, y compris lorsque toute la neige initiale aura disparu, n'est à aucun moment directement du slab : la présence d'une très fine couche de neige (vraisemblablement H₂O, cf. Figure 6.16) constitue un frein à la caractérisation spectrale rigoureuse du slab de glace de CO₂.

D'après Hapke (2008), on peut s'attendre à ce qu'une diminution de porosité dans cette couche à fort albédo entraîne une baisse de réflectance. L'enregistrement spectral (Figure 6.17) indique une baisse continue à l'échelle journalière de la réflectance dans le continuum. La baisse est plus lente la première semaine que les deux suivantes. La transition correspond à l'émergence en surface du slab de la neige. L'accélération de la baisse de réflectance dans le continuum serait alors dû à un élargissement de la surface de slab translucide émergé, parallèlement à la diminution de neige très diffusante sur la zone de mesure. Après J21, la baisse de réflectance ralentit et se stabilise ; c'est à cette période que la neige disparaît complètement.

La baisse présentée est attribuable à une modification des propriétés de diffusion de la surface analysée, toutefois la baisse de hauteur de l'échantillon peut avoir une influence aussi. En effet, au cours de l'expérience la surface d'échantillon s'abaisse sous l'effet de la densification, et cela modifie légèrement l'angle solide liant la surface au détecteur. Dans le but de constater les évolutions au niveau de bandes d'absorptions caractéristiques indépendamment de la réflectance dans le continuum, des contrastes spectraux sont utilisés : ce sont les spectres

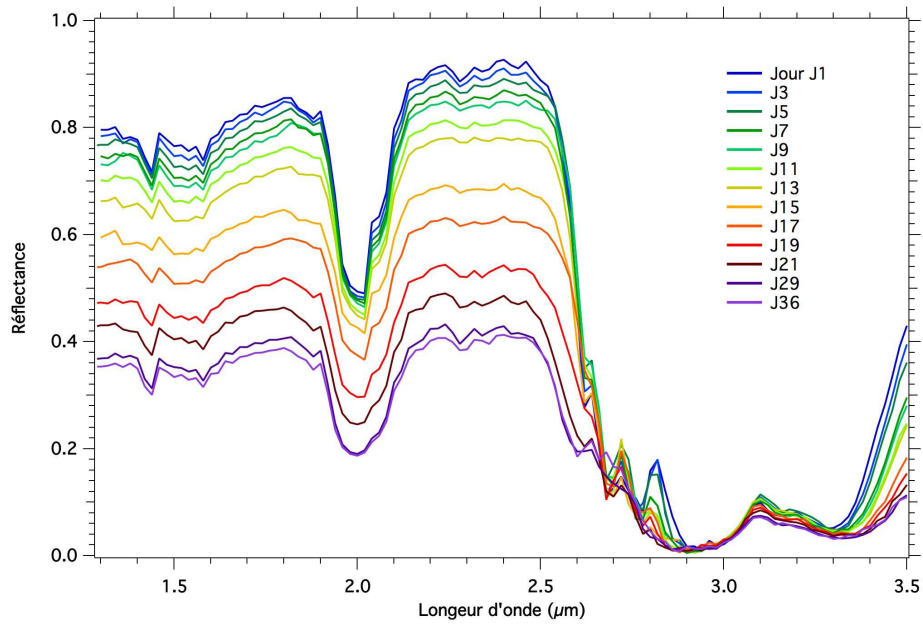


FIGURE 6.17 – Evolution spectrale de l'échantillon au cours de la croissance du slab par métamorphisme. Configuration de mesure : (0° ; -25°).

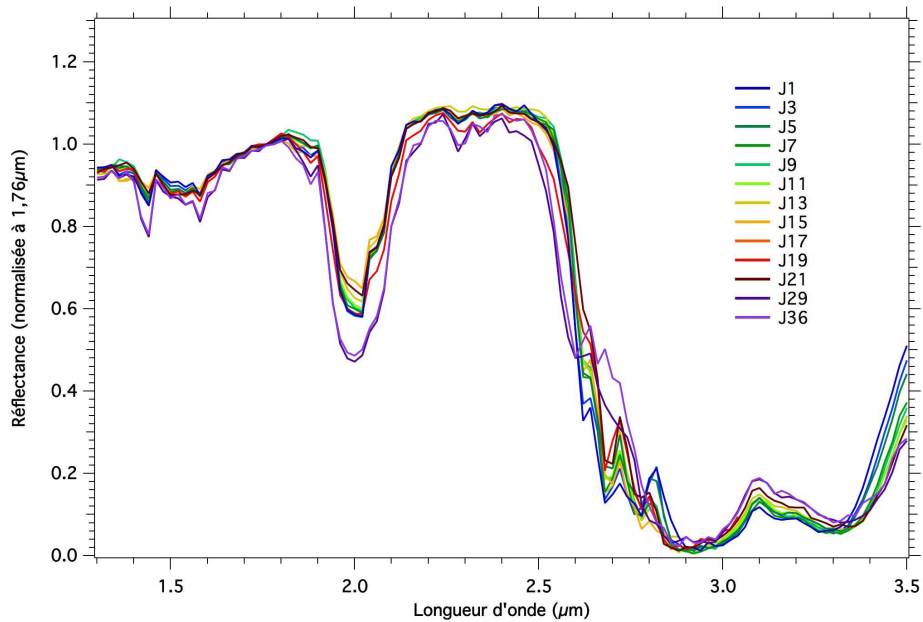


FIGURE 6.18 – Contrastes spectraux associés aux spectres de la Figure 6.17. Ce sont les spectres normalisés par leur valeur à $1,76 \mu\text{m}$.

en réflectance normalisés par leur propre valeur à 1,76 μm (cf. Figure 6.18).

Les contrastes spectraux mettent en évidence des signatures très similaires les trois premières semaines, ainsi la réflectance dans le continuum est plus affectée que les bandes d'absorption par la croissance du slab. L'évolution change par la suite, avec le slab complet : les courbes des jours J29 et J36 montrent des bandes plus creusées et élargies, indiquant la présence de grains plus gros que les tailles équivalentes détectées précédemment en présence de neige.

6.5 Conclusion du chapitre

Des expériences avec CarboNIR de métamorphisme de neige de CO₂ ont été effectuées. Elles aboutissent à la croissance d'une couche compacte de glace par la base, et permettent une description qualitative des phénomènes thermodynamiques liés à ce processus. Une différence de température permettant d'initier un métamorphisme de gradient semble une condition nécessaire à sa formation. Le slab se forme à la base de l'échantillon (car dans notre cas la température du fond était inférieure à celle de la neige poreuse) par un processus de sublimation et transport du gaz CO₂ ainsi formé dans les pores de la neige, pour aller recondenser aux zones de plus basse température, entre les grains de neige existants à la base de l'échantillon. Cette condensation colmate la porosité de la neige et crée la couche de slab de glace compact. Le slab est translucide et à petit grains (ordre de grandeur moyen inférieur au millimètre). Ce dôme de glace compacte diffuse très bien la lumière dans toutes les directions (à l'intérieur et par réflexions spéculaires).

Le métamorphisme progresse à mesure que le gradient de température évolue dans l'épaisseur de l'échantillon ; le transport de chaleur latente associé à la sublimation-recondensation permet une évolution plus rapide des températures que par simple conduction. Il faut un contact thermique suffisant avec le fond de la cellule en cuivre pour que le slab se développe ; quand l'échantillon se décolle et s'incline la croissance du slab est stoppée. Lorsque le fond de la cellule est à nu suite à un tel décollement on observe la création d'une autre forme de slab de glace de CO₂, par sublimation de la neige et recondensation au contact du cuivre, en un slab extrêmement lisse et transparent tel que celui qui fait l'objet du Chapitre 5.

La vitesse d'abaissement de la hauteur totale d'échantillon observée approche 0,35 mm/jour. Après le gradient thermique initial, le slab semble croître indépendamment des températures et différences de températures imposées par l'expérimentateur mais plutôt en fonction du flux de chaleur reçue par la surface (bilan radiatif des flux thermiques reçus et émis). La répartition de ces flux thermiques est responsable d'un slab en forme de dôme.

Chapitre 7

Application à Mars et perspectives

Dans ce chapitre, les expériences présentées aux chapitres 5 et 6 sont mises en parallèle des condensations saisonnières martiennes. Tout d'abord, les observations et processus identifiés expérimentalement sont replacés dans le contexte des régions polaires de Mars. Une deuxième section présente les perspectives envisageables afin d'optimiser les analogues produits dans le but de caractériser les propriétés structurales des condensats saisonniers et le transfert radiatif contrôlant leur interaction avec leur environnement.

7.1 Discussion sur les résultats expérimentaux en contexte martien

Les observations par télédétection ont montré l'existence d'une grande variété de spectres en réflectance de condensats saisonniers selon le temps et le lieu (Douté *et al.*, 2007, Langevin *et al.*, 2007, cf. 4.2.2). Ces mesures indiquent des dépôts avec des compositions et des propriétés structurales ou radiatives diverses. Elles rendent compte également de la présence éventuelle de mélanges en surface (glace CO₂, glace H₂O, poussières, substrat sans glace). Les modes de condensation et d'évolution conduisant à ces signatures spectrales sont peu contraints, tout comme les caractéristiques à petite échelle (textures, tailles de grains, etc.). L'étude expérimentale d'analogues est un moyen de mieux connaître et comprendre ces objets et phénomènes martiens.

Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont permis de créer et caractériser des glaces de CO₂ variées qui renseignent sur la multitude des formes et propriétés optiques possibles des condensats sur Mars. Nous revenons ici sur les différentes formes rencontrées à travers une discussion sur les analogies probables.

7.1.1 Glace polycristalline non compacte

L'atmosphère martienne est très largement composée de gaz carbonique (environ 95%, cf. 1.1.4). L'argon et le diazote sont les plus importants des composés mineurs. Ces gaz ne sont pas condensables dans les conditions thermiques de la planète. En automne et hiver, alors que le CO₂ atmosphérique se dépose largement à la surface des hautes latitudes (Kieffer and Titus, 2001, Appéré *et al.*, 2011), ceux-ci restent dans l'atmosphère donc leur pression partielle augmente (Sprague *et al.*, 2004, cf. 1.1.4). Etant donné que la condensation du dioxyde de carbone est extrêmement massive, la concentration des gaz non-condensables au-dessus des condensats saisonniers devient non-négligeable dans le processus microphysique de formation des glaces.

La condensation de CO₂ dans CarboNIR par apport de gaz carbonique, dans une atmosphère riche en gaz atmosphérique terrestre (cf. 5.3) a représenté une situation similaire. La pression partielle en gaz non-condensables (N₂ et O₂ essentiellement, à environ -125 °C) dans la cellule environnementale a varié au cours du temps, jusqu'à dépasser 50% de la pression totale. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'enrichissement que peut atteindre localement l'atmosphère martienne près de la surface (enrichissement maximal moyenné sur la colonne atmosphérique estimé à 30% d'après Sprague *et al.* (2007)).

L'augmentation de la proportion de gaz non-condensables altère la diffusion du gaz CO₂ et affecte sa croissance cristalline. La condensation est alors favorisée aux niveaux des sommets des cristaux plutôt qu'entre eux où la teneur en gaz non-condensables doit être élevée : le résultat est une glace polycristalline non compacte, dans laquelle les cristaux sont liés entre eux par des surfaces relativement petites. Le condensat obtenu avec cette configuration a effectivement une structure cristalline, une texture et des propriétés de diffusion nettement distinctes des autres formes de CO₂ solide étudiées expérimentalement dans une atmosphère contenant uniquement, ou presque, du gaz carbonique (cf. 5.1 et 6.2). On peut remarquer que dans l'expérience dont il est question la condensation sous forme non-compacte est apparue très tôt, alors que la proportion relative en N₂ augmentait progressivement. Les tout premiers jours, cette proportion est vraisemblablement faible (< 10%) et la glace formée pendant ce temps n'a pas une structure très poreuse. On ne discerne pas les formes rhomboédriques des cristaux, et la croissance verticale n'est pas particulièrement rapide (cf. Figure 5.33). Toutefois sous cette atmosphère peu riche en N₂ il est déjà clair que la condensation ne forme pas un slab compact transparent. Ainsi, au-dessus des régions de hautes latitudes, l'enrichissement

relatif en gaz non-condensables, même faible, semble fortement défavorable à la formation de condensats compacts, de type *slab*. Si la porosité du condensat est sensible à la proportion de gaz non-condensables, on peut s'attendre à une hétérogénéité spatiale des textures des dépôts martiens avec notamment une asymétrie entre les régions polaires nord et sud, l'enrichissement relatif en gaz non-condensables en automne et hiver étant nettement plus marqué au sud qu'au nord (cf. 1.1.4).

7.1.2 Neige carbonique

La présence sur Mars de CO₂ solide sous forme de neige a été suggérée grâce à des mesures dans l'infrarouge thermique de la surface martienne (Paige *et al.*, 1990). Ces dépôts poreux associés à des chutes de neige ont aussi pu être observationnellement reliés à des nuages de CO₂ (Hayne *et al.*, 2012, cf. 1.2.1). Dans les condensats martiens on peut s'attendre à des formes de grains simples et relativement compacts car ils se condensent dans une atmosphère majoritairement composée de CO₂ : la diffusion du gaz autour des noyaux condensés est efficace et les molécules se lient probablement homogènement à la surface des grains. Des grains de CO₂ ayant l'aspect de légers feuillets aperçus sur le fond de la cellule environnementale CarboNIR (Figure 5.16.D), formés par condensation puis sublimation partielle, laisse envisager la possibilité (selon des conditions thermodynamiques particulières) de dépôts martiens sous forme aussi de *flocons* de CO₂ de formes duveteuses.

La neige utilisée dans les expériences CarboNIR, formée à l'extérieur du montage (cf. 3.1.9) est à grains fins (de l'ordre de la centaine de microns) et arrondis. Sa porosité de 49% est relativement faible pour de la neige, cependant elle est suffisante pour un transport efficace de gaz à l'intérieur de l'échantillon (comme observé lors de la formation de *slab* par métamorphisme, cf. 6.3.1).

7.1.3 Slab par métamorphisme

Les contraintes expérimentales reportées dans le chapitre 6 ont provoqué la croissance d'une couche compacte à partir de neige, par métamorphisme de gradient. Le gradient thermique alors appliqué à la base est soudain et fort ($> 40^{\circ}\text{C}$). Une variation de cet ordre n'est pas envisagée sur Mars mais elle permet d'initier le processus de transformation dont l'occurrence dans les dépôts saisonniers semble possible. Le métamorphisme de gradient dans la neige est attendu en théorie par des variations de températures bien moindres (cf. 2.2). Dans le cas de neige à petits grains, très diffusante, le rayonnement solaire ne peut pas pénétrer profondément, ainsi un apport de chaleur à la base ne peut être envisagé que par flux provenant de subsurface (flux géothermique et onde thermique saisonnière). Le métamorphisme serait alors favorisé au début de la nuit polaire, quand l'énergie emmagasinée dans le sol pendant l'été commence à peine à se dissiper. Un *slab* pourrait alors se former en commençant par la surface en déficit radiatif. Le gradient thermique entre fond (point chaud) et la surface de la couche de neige (point froid) sera modéré par sublimation de CO₂ au fond, transport vertical à travers la couche et recondensation dans la zone supérieure. Au début du printemps la situation peut être inversée car le flux thermique de subsurface est alors bien plus faible, par contre le bilan radiatif en surface devient positif et le gradient de température s'inverse, conduisant à la possibilité de formation de *slab* au fond.

Dans l'hypothèse d'un condensat plus translucide que la neige, mais pas totalement compact, le rayonnement solaire est susceptible d'être partiellement transmis à des profondeurs centimétriques. Selon l'épaisseur condensée, la transmission peut éventuellement s'effectuer jusqu'au substrat minéral qui absorbe alors cette énergie. Dans un tel cas de figure, un gradient de température à la base de la couche de condensat pourrait causer du métamorphisme

de gradient et former par le haut une couche plus compacte. Mais si la couche de glace au fond est déjà compacte alors la diffusion du gaz ne peut plus avoir lieu et on se trouve dans une situation similaire au processus de jets avancé pour expliquer le phénomène d'*éventails sombres* (Kieffer *et al.*, 2006, cf. 1.2.4).

7.1.4 Slab par condensation directe

Le slab obtenu par condensation directe de gaz CO_2 , en l'absence de tout autre gaz dans la cellule, est le plus transparent des condensats rencontrés expérimentalement. C'est celui qui présente les tailles de grains les plus grandes. Sur Mars, ce type de glace compacte, quasiment dépourvu de diffuseurs, permettrait largement d'apercevoir le substrat minéral sous-jacent. Par télédétection, les observations montreraient ainsi un albédo faible, une température égale à la température du CO_2 solide en équilibre avec l'atmosphère, avec une forte émissivité, et la signature spectrale du CO_2 solide avec des bandes d'absorption relativement fortes. Selon l'épaisseur du slab, sa faible diffusivité du rayonnement présente le "risque" que la signature spectrale du substrat soit largement présente sur les mesures dans le cas de glace CO_2 pure, ou qu'en présence d'impuretés (H_2O , poussières) ces diffuseurs aient un très fort impact relatif sur les propriétés radiatives du condensat observé (Kieffer, 1970 ; Appéré, 2012).

D'autre part, une variation de la réflectivité de sa surface avec la géométrie d'observation a pu être observée expérimentalement, d'après les orientations des facettes de grains en surface. A la surface de Mars ce phénomène optique peut être envisagé également, en fonction des conditions de condensation et du substrat plus ou moins rugueux (cf. 5.1.4), et devrait être recherché dans les observations.

7.1.5 Evolutions des condensats

Les variations de paramètres thermodynamiques ont montré des manifestations diverses : décollement du substrat (par sublimation quand $\Delta P < 0$), fractures grossières (par contraction avec $\Delta T < 0$), lames d'air aux interfaces de grains (par traction quand $\Delta T > 0$), évolution de la réflectance (selon la taille et la forme des grains), etc. Dans le cas d'un condensat compact, le slab subit des variations thermiques à l'automne (depuis le sous-sol ou des variations de pression en surface) susceptibles de créer des fractures dans la glace, mais il se pourrait que ces variations soient trop lentes pour entraîner ces effets. Au sortir de la nuit polaire un slab non fracturé, donc rigide, pourra céder sous l'action des contractions liées au cycle thermique journalier ou créer les jets présentés au chapitre 1.

Si elles se produisent dans la couche de dépôts saisonniers, la plupart de ces évolutions devrait être observable dans le visible. Pour l'observation pendant la nuit polaire, l'infrarouge thermique devrait pouvoir les détecter. A la condition toutefois d'avoir une résolution spatiale suffisante. Or beaucoup d'évolutions ont probablement une répartition à l'image des conditions locales de température et pression. On peut s'attendre notamment à ce que les fissures obtenues par contraction ou traction apparaissent dans le slab à petite échelle, avec une répartition hétérogène difficilement observable à cause d'effets de contraste.

D'après les expériences menées au cours de cette thèse, les conditions de formation des condensats influencent leurs propriétés microphysiques et radiatives. Ces dernières peuvent entraîner des évolutions spécifiques (réflexions, émissivité, cinétique de sublimation, recondensation...). Nous avons précédemment évoqué l'asymétrie entre les régions polaires nord et sud quant à l'enrichissement en gaz non-condensables, au sujet de la porosité de la glace formée en présence de ces volatiles. Outre les valeurs absolues de ces enrichissements, des perturbations atmosphériques entraînant une chute soudaine du taux de gaz non-condensables sont plus

susceptibles au nord qu’au sud ; ces chutes permettent un comblement de la porosité pour conduire à des glaces plus compactes et translucides. Ce paramètre de composition atmosphérique pourrait, par son influence directe sur la microstructure du dépôt et par conséquent ses propriétés microphysiques et radiatives, influencer à grande échelle le bilan radiatif du couvert saisonnier. Cette influence serait différente donc pour les régions polaires sud et nord. Une telle évolution distincte peut être envisagée pour expliquer par exemple l’observation d’albédo au printemps plus fort au sud qu’au nord, et pourrait avoir des conséquences sur tout le processus de sublimation du CO_2 solide au printemps jusqu’à sa disparition complète (pôle nord) ou incomplète (sud).

7.1.6 Concurrence entre les différentes formes de CO_2 solide

Certaines des différentes formes de condensats peuvent s’enchaîner au cours de leur évolution. Les solides poreux (formés par exemple par accumulation de chutes de neige, ou par condensation au sol en présence d’une quantité non négligeable de gaz non-condensables) peuvent évoluer vers des glaces plus compactes, par sublimation-recondensation de CO_2 pour venir colmater la porosité dans les zones qui sont relativement les plus froides. C’est le cas de la densification causée par le métamorphisme de gradient reproduit expérimentalement (Chapitre 6). Les pressions relatives de gaz non-condensables qui peuvent conduire à la formation de glaces cristallines non-compactes augmentent au fur et à mesure de la condensation du CO_2 , donc cette forme de glace poreuse est favorisée lorsque la nuit polaire est établie. De même elle doit préférentiellement apparaître près du pôle où l’enrichissement relatif en gaz non-condensables est le plus important à cause de l’isolement du reste de l’atmosphère par le vortex circumpolaire. Elle serait donc moins susceptible de subir le métamorphisme de gradient envisagé au début de l’automne (cf. 7.1.3 ci-dessus), mais le lieu possible du métamorphisme évoqué pour le début du printemps (densification à la base de la couche poreuse). En revanche, des dépôts de neige sont susceptibles de se former dès l’automne, et pourraient ainsi rapidement créer des slabs compacts par métamorphisme à la surface du condensat.

Une fois les couches compactes formées, elles ne peuvent pas revenir à une forme poreuse par diminution des tailles de grains de glace. Une autre porosité peut néanmoins être considérée, celle créée par des fissures dont les apparitions par variations de température (responsables de traction ou contraction) sont rendues possibles par l’étendue et la rigidité du slab, précisément par l’absence de porosité. Selon les conditions thermiques ultérieures, ces fissures peuvent à leur tour être colmatées pour revenir à un slab compact. Les fissures ont été observées expérimentalement sur des échantillons de slab de glace transparente formés par condensation directe (Chapitre 5) ; les tests n’ont pas cherché à reproduire ce phénomène sur le slab obtenu par métamorphisme.

D’autre part, si le slab transparent se forme sur Mars par condensation du CO_2 atmosphérique avec une pression relative de gaz non-condensables négligeable au contact de la surface en refroidissement radiatif, il peut apparaître rapidement après l’arrivée de la nuit polaire. La présence des nuages de CO_2 nécessaires aux précipitations neigeuses est légèrement défavorable au refroidissement radiatif de la surface, cependant il ne semble pas impossible que des chutes de neige se produisent simultanément aux mêmes endroits. Si ces chutes ont lieu, cette neige devrait rapidement être transformée en une couche compacte par apport de matière supplémentaire venant condenser dans la porosité de la neige.

Le schéma en Figure 7.1 illustre ces divers évolutions et enchaînements envisageables au cours de la nuit polaire, en fonction des saisons.

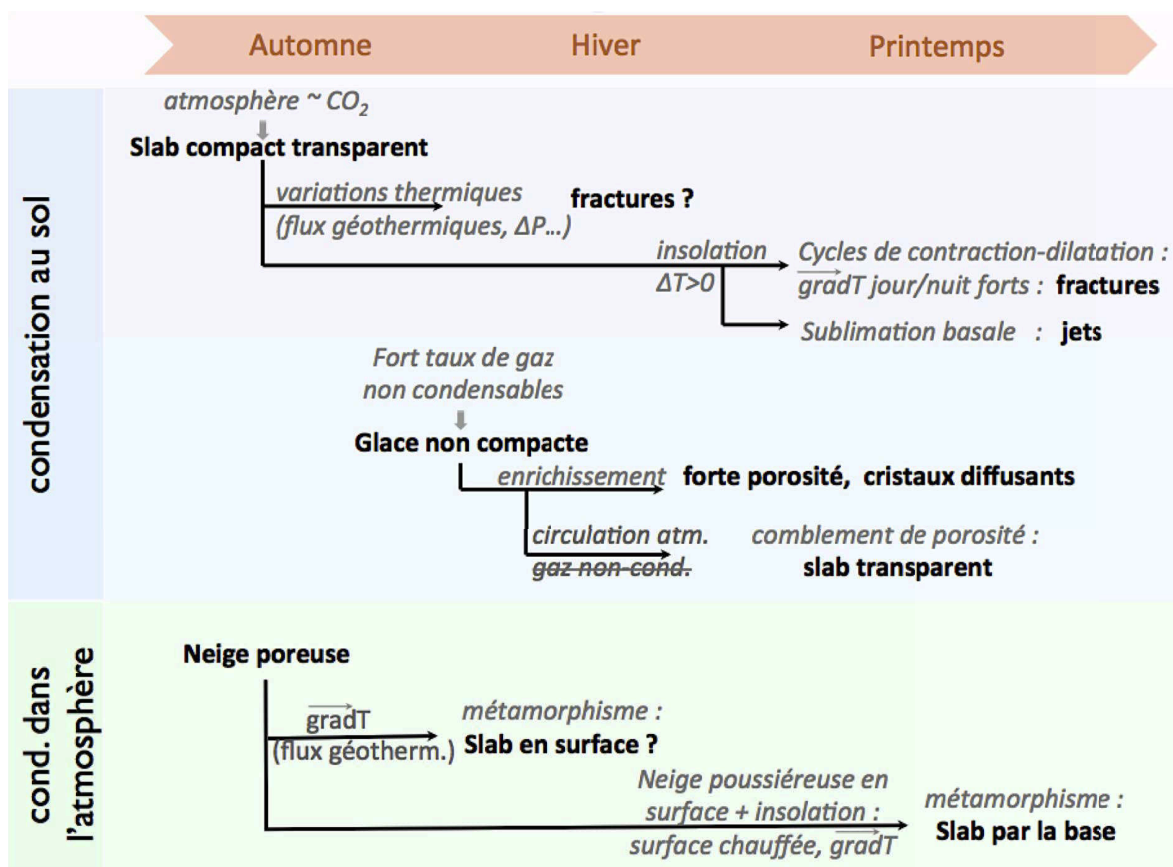


FIGURE 7.1 – Schéma récapitulatif des propriétés des condensats de CO_2 en fonction du temps. Il reprend les deux modes de condensation initiale possibles : soit au sol par refroidissement radiatif de surface soit dans l'atmosphère avec chute de dépôts. La condensation au sol est différenciée selon que la proportion de gaz non-condensables est négligeable ou non (au-delà de 10% environ d'après l'analyse semi-quantitative effectuée). Se reporter au texte pour plus d'informations.

7.2 Perspectives

Afin de poursuivre cette démarche expérimentale d'étude des condensats martiens, plusieurs pistes sont maintenant présentées. Elles consistent à approfondir des expériences effectuées jusqu'alors, à en réaliser de nouvelles que le dispositif expérimental CarboNIR actuel permet, ainsi qu'à apporter des optimisations matérielles supplémentaires à ce dernier.

7.2.1 Approfondissement des expériences réalisées

Les mesures spectrales de slab de CO_2 créé par condensation directe n'ont pas été possibles au cours des expériences effectuées. Elles constituent un résultat très attendu, que la configuration actuelle de CarboNIR rend a priori possible. Il faut alors recréer un slab de quelques centimètres d'épaisseur, avec le disque peint absorbant au fond de la cellule. La croissance de cet échantillon peut être l'occasion de suivre en continu l'évolution d'une zone bien définie de la surface, à l'échelle granulaire. En outre, tester la dépendance de la vitesse de condensation et de la texture avec la température imposée et avec le débit de gaz donnera des indications sur les conditions de condensations martiennes au début et au cours de la nuit polaire capables de former directement un slab polycristallin. Quant à la condensation de glace non compacte,

une quantification précise de la relation entre proportion relative de gaz non-condensables et porosité du condensat est possible.

Afin de mieux connaître les interactions entre condensat et substrat (poussières, roches), les tests avec fragments minéraux déposés initialement au fond de la cellule sont à approfondir. L'influence de l'état thermique du minéral dans le cas effectué (cf. 5.2.3) à l'intérieur du slab a été malheureusement difficilement déterminable car la couche de glace était particulièrement fine et la configuration d'observation visuelle réduite. Il sera intéressant de réitérer l'expérience sur une épaisseur de slab supérieure, et de distinguer les phénomènes à l'origine de l'augmentation de la réflectance qui a été observée lors du chauffage des minéraux : est-ce une sublimation le long des interfaces de grains, de la traction des cristaux entre eux à cause du réchauffement, ou bien des chemins de sublimation déterminés par la position des fragments de roche plutôt que par la structure cristalline du slab ? Aussi, une protocole similaire avec un parterre de minéraux fins homogène devrait permettre d'expérimenter le phénomène de *geyser* martien largement utilisé pour expliquer de nombreuses observations dans les régions polaires au cours du printemps.

La caractérisation du métamorphisme de la neige carbonique nécessite de connaître les conditions initiales, comme la hauteur et la masse exactes du bloc de neige. Il serait bénéfique de refaire ce type d'expérience (cf. Chapitre 6) en repérant plus rigoureusement ces conditions, afin d'améliorer la quantification des évolutions de l'échantillon (masse métamorphisée en fonction du temps, valeurs de flux de chaleur, etc.). La forme du slab sous la neige aux débuts du métamorphisme, qui traduit la répartition des flux thermiques dans l'échantillon, n'est pas observable lors de la progression. Elle peut toutefois être précisément connue en sortant l'échantillon à ce moment et en ôtant la neige (méthode destructive). D'autre part, les expériences réalisées n'ont pas permis de tester l'influence des températures (celle de la neige et le gradient thermique initial) ; ceci peut être étudié en multipliant les expériences avec des valeurs diverses, en particulier il apparaît important de déterminer la valeur minimale de gradient thermique nécessaire au métamorphisme.

7.2.2 Nouvelles expériences envisageables

D'autres expériences qui n'ont pas encore pu être réalisées représenteraient un intérêt certain pour la compréhension des condensats en ce qui concerne des paramètres peu ou pas encore étudiés. C'est le cas des mélanges. Plusieurs types peuvent être recréés : ajout d'eau en mélange ou en surface d'un échantillon de neige CO_2 , de même ajout de poussière en mélange ou en surface, variation des quantités respectives $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{poussière}$ (observation des conséquences sur les évolutions thermodynamiques et mesures spectrales associées). Les échantillons peuvent également être préparés avec des stratifications ; par exemple pour simuler la condensation d'une fine couche de givre de H_2O antérieure à la condensation du CO_2 à l'automne sur Mars (cf. 1.2.1). Aussi, une couche de minéraux au fond de la cellule environnementale plus épaisse que celle utilisée (cf. 5.2.3) et restant plus homogène au cours de l'expérience simulerait plus correctement un sol martien texturalement, thermiquement et spectralement. En outre, avec de la poussière sur/dans la neige et un apport calorifique par rayonnement, le comportement des poussières vis-à-vis des condensats pourrait être renseigné, notamment pour connaître si les poussières à température supérieure à la glace s'enfoncent ou bien si elles créent autour d'elles des bulles de surpression qui finissent par les éjecter et les emmener en surface.

7.2.3 Matériel expérimental

Le dispositif CarboNIR tel qu'il existe désormais offre de très nombreuses possibilités techniques pour étudier les transferts thermiques et radiatifs dans les différents types de glace, notamment de slab. Des optimisations supplémentaires peuvent cependant être envisagées, pour améliorer le suivi des échantillons ou pour étendre la gamme des possibilités expérimentales.

Ajout/modification d'instruments pour le suivi de paramètres :

- Il serait utile pour la détermination des profils thermiques d'ajouter des capteurs de température. La faisabilité de placer des capteurs dans la neige avait été explorée mais cela paraît techniquement difficile voire inenvisageable : dureté du bloc de neige carbonique rendant difficile la pénétration des capteurs, trous de passage des fils reliés aux pattes des capteurs nécessitant une modification importante de la cellule, absorption de rayonnement par les capteurs biaisant la température de l'échantillon (cas des échantillons translucides), etc. On peut en revanche en placer dans le cuivre de la cellule, dans sa partie extérieure haute pour quantifier le gradient thermique vertical. Pouvoir connaître la température du couvercle de cellule serait un plus (difficulté technique car le couvercle est mobile).
- Améliorer la stabilisation de la température du fond en cuivre, en améliorant la réactivité de la résistance chauffante placée près de la tête de refroidissement du cryostat.
- Optimiser le matériel d'acquisition photographique : appareil-photo supplémentaire pour des suivis latéral et en plongée simultanés, possibilité de photographier toujours du même point de vue pour limiter les erreurs de mesures de hauteur d'échantillon, éclairage immobile et très diffus pour limiter les phénomènes de réflexions spéculaires ou d'ombres variables. En outre, il serait intéressant d'avoir des dispositifs adéquats pour déterminer au mieux les volumes occupés dans la cellule, et pour mesurer les tailles de grains (au moins à la centaine de microns près) et quantifier leur évolution. Un scanner laser 3D permettrait une cartographie précise de la surface des échantillons. Plus simplement, on peut aussi envisager de placer des repères verticaux de hauteurs précises sur les parois de la cellule et les vitres latérales, qui permettraient une meilleure estimation rapide des hauteurs, notamment pour des prises de vue exactement perpendiculaires aux vitres latérales.
- Insérer un débitmètre pour contrôler le débit de pompage utilisé lors de sublimation d'échantillon (cf. 5.2.2).

Améliorations du dispositif expérimental de mesure

- Les expériences qui débutent par l'insertion un bloc de neige créent du givre sur les vitres de la cellule. Pour l'observation visuelle et le suivi spectral d'échantillon il faut arriver à enlever ce givre, mais dans la mesure du possible sans modifier l'échantillon, donc par un moyen différent de l'augmentation de température imposée à la cellule qui avait montré une grande efficacité pour la dissipation du givre latéral (cf. 6.1). En amont, une amélioration du protocole de préparation peut être recherchée pour limiter la formation du givre. On peut aussi envisager l'utilisation d'une lampe à puissance déterminée et de filtres. Un autre éclairage devrait être également trouvé pour simuler

au mieux l'insolation de l'échantillon.

- Le tuyau d'entrée de la cellule a à plusieurs reprises montré des limites. L'élargissement du trou d'arrivée dans la cellule et l'utilisation d'une résistance chauffante filaire juste en amont ont diminué l'occurrence de bouchages du tuyau. Toutefois, pour s'en affranchir totalement et dans la perspective d'injecter du gaz H_2O à condenser, il apparaît nécessaire d'augmenter le chauffage du tuyau. Pour cela, une résistance chauffante pourrait être placée légèrement plus en amont ; la difficulté technique reste de chauffer au maximum le tuyau en modifiant au minimum la température de la paroi en cuivre.
- Le disque de cuivre recouvert de peinture noire a montré son intérêt pour les mesures spectrales grâce à sa très forte absorption, toutefois il semble modifier la répartition des température dans la cellule. Toutefois ceci est à confirmer, la présence de fuites dans la cellule lors de l'utilisation du disque a pu être responsable de la condensation observée différente des précédentes (cf. 5.3) ; si ce n'est pas le cas, un meilleur contact thermique entre ce disque et le fond de la cellule est alors à développer.
- La configuration actuelle de la cellule environnementale n'est pas favorable au refroidissement radiatif d'échantillon : la géométrie et les matériaux ne permettent pas une absorption efficace des flux émis par l'échantillon et l'écrantage suffisant des flux thermiques externes. La conception d'un nouveau couvercle autorisant le refroidissement radiatif a été envisagée au cours de cette thèse. J'ai mené diverses investigations quant à l'utilisation de petites fenêtres en silicium entourant une vitre en saphir (toujours nécessaire pour les mesures spectrales). Un anneau métallique refroidi à l'azote liquide serait alors positionné légèrement plus haut que le couvercle, jouant le rôle d'écran froid isolé thermiquement du reste, pour l'absorption des flux. Plusieurs calculs ont été menés à l'aide des angles solides notamment. Cependant, avec la géométrie de la cellule et les multiples réflexions aux interfaces des fenêtres, la part de rayonnement qui peut s'échapper de l'intérieur de la cellule restait faible ; des recherches plus poussées pourraient optimiser ce rendement.
- Le logiciel développé il y a quelques années au laboratoire pour le traitement des signaux détectés par le spectrogonio-radiomètre n'est pas adapté pour la configuration de CarboNIR. En effet, le fait que deux vitres en saphir soient positionnées sur le trajet optique et que les références utilisées (Spectralon, et Infragold pour les longueurs d'ondes supérieures à $2,6\mu\text{m}$) puissent être mesurées indépendamment au fond de la cellule (donc possiblement derrière ces vitres) ou au-dessus pourrait être ajouté à la programmation pour l'obtention de spectres en réflectance plus rigoureux.

7.2.4 Exploitation conjointe des différents outils d'études

Les résultats phénoménologiques et spectraux acquis expérimentalement doivent être mis en parallèle des observations martiennes et des modèles. Les observations thermodynamiques (à quantifier et contraindre plus précisément) peuvent être comparées avec les modèles d'atmosphère locaux, à défaut d'enregistrements de pression au sol. Aussi, les signatures spectrales mesurées (selon la composition et le type d'échantillon, et selon les contraintes imposées) pourront être comparés avec les spectres d'orbiteurs (OMEGA/MEx, CRISM/MRO) en différents lieux et temps, en se servant des mesures à l'aide du spectrogonio-radiomètre réglé sur des résolutions équivalentes.

D'autre part, les expériences sont une possibilité de tester la précision de modèles de transfert radiatif utilisés pour la télédétection de surfaces glacées. Par exemple, des modélisations spectrales réalisées dans ce travail avec Spectrimag ont montré des écarts conséquents à certaines longueurs d'onde par rapport aux spectres expérimentaux, notamment au-delà de $3\text{ }\mu\text{m}$. La caractérisation expérimentale de glaces pures ou en mélange peut, par ce moyen, mettre en évidence des imprécisions de mesures des constantes optiques des composés utilisées dans les modèles ou des limitations du modèle. Les mesures spectrales de polycristaux pourront être des mesures de référence pour caler les modèles de transfert radiatif. En particulier les diffusions aux interfaces dans le slab ont besoin d'être connues et constitueront des inputs pour les modèles. L'utilisation d'analogues martiens de types multiples permettra en outre de constituer une riche bibliothèque spectrale qui sans nul doute optimisera l'interprétation des observations de télédétection.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a eu pour objectif le développement d'expériences afin de former et manipuler en laboratoire des analogues de condensats saisonniers martiens. Le dispositif expérimental CarboNIR a été élaboré dans ce but, pour l'étude d'échantillons de glace à l'équilibre et hors équilibre, dans des conditions comparables à celles des régions polaires de Mars. Il permet d'imposer une température, de contrôler la pression totale, de choisir le substrat, de suivre visuellement l'évolution des glaces et de les caractériser par des mesures spectrales en réflectance bidirectionnelle.

Après la conception, l'assemblage et la réalisation de tests préliminaires de CarboNIR (cf. Chapitre 3), de nombreuses expériences ont pu être menées avec du CO_2 solide. L'application de contraintes thermodynamiques particulières a abouti à l'obtention de condensats avec différentes tailles de grains (de la dizaine de microns à plusieurs millimètres) et de porosité (de 0 à 50% environ). Il a été montré qu'un slab de glace, compact et particulièrement transparent, est aisément formé lors de l'apport de gaz CO_2 sur un substrat froid lorsque la pression partielle en gaz non-condensable est suffisamment faible (cf. Chapitre 5). Cette faible proportion, inférieure à 10% environ, est nécessaire pour ne pas limiter la diffusion du gaz CO_2 à la surface du condensat et permettre une condensation sans porosité. Le slab ainsi formé présente à sa surface des facettes de cristaux de tailles et formes variables, toutefois ce sont le plus souvent des polygones millimétriques, jusqu'à 5 mm de long, dont les angles ont tendance à s'émousser avec le temps. La croissance du slab compact a été opérée à la vitesse moyenne de $2,8 \text{ mg.mn}^{-1}$ environ (soit un épaississement de près d'un millimètre par jour au centre de la cellule). Le slab progresse sous la forme d'un dôme, en conséquence de la répartition des flux thermiques qui atteignent la surface de l'échantillon.

En présence de gaz non-condensables, dans des proportions qui apparaissent envisageables pour les régions polaires de Mars, la condensation forme des cristaux assemblés en une glace de porosité élevée ($\sim 50\%$). Si la proportion de ces gaz non-condensables devient de nouveau négligeable devant celle du CO_2 alors la condensation peut s'effectuer entre les cristaux présents : cela diminue la porosité et forme une couche compacte transparente dans la zone la plus froide du condensat poreux (cf. Chapitre 5). Dans cette couche de slab, les diffuseurs que constituent les interfaces de grains ne sont que peu distinguables. Alors qu'il s'agit là d'un processus lié à la diffusion du gaz CO_2 à la surface de la glace, le colmatage de la porosité peut également être observé en lien avec un processus de sublimation-recondensation lors de l'établissement d'un gradient thermique dans le condensat. Ce phénomène thermodynamique de métamorphisme de gradient observé dans de la neige carbonique montre la relocalisation de matière des zones relativement les plus chaudes vers les zones plus froides, créant une couche de slab de glace (cf. Chapitre 6). Ce transport de matière par phase gazeuse est accompagné

d'un transport de chaleur latente qui atténue le gradient thermique beaucoup plus rapidement que par simple conduction.

Alors que la couche compacte formée par métamorphisme de la neige n'a visiblement pas de porosité, elle est nettement différente du slab formé par condensation directe. En effet ce dernier est hautement transparent (autant que par le colmatage de la glace cristalline non-compacte) et à plus gros grains que le slab légèrement translucide obtenu par métamorphisme de neige poreuse. Les conditions de formation du condensat de CO_2 , par condensation initiale ou par transformation de givre, neige ou glace déjà présente, mènent ainsi à des caractéristiques texturales particulières. Ces caractéristiques influencent les propriétés de diffusion de la lumière et de pénétration de l'énergie dans le condensat.

L'étude particulière des slabs de glace montre que sur Mars la présence de couches très compactes et translucides (plus ou moins diffusantes) est rendue possible par plusieurs modes d'apparition. Ainsi, les étendues de glace transparente révélées par télédétection être à la température de la glace de CO_2 et avec un albédo aussi faible ou presque que le substrat minéral, peuvent être créés soit par condensation directe de gaz atmosphérique à la surface refroidie radiativement soit suite au métamorphisme d'un condensat poreux. Ce dernier pourrait avoir été formé par accumulation de neige précipitée depuis l'atmosphère ou par formation de givre poreux à la surface. Les couches de slab de glace de CO_2 les moins diffusantes sont toutefois, d'après les résultats expérimentaux, celles formées par condensation directe au sol dans des conditions qui permettent alors la croissance de gros cristaux de CO_2 agencés selon des orientations qui limitent la diffusion de la lumière aux interfaces de grains.

Les évolutions de contraintes environnementales modifient les propriétés physiques des condensats et peuvent mener d'un type de glace à un autre (diminution de la porosité, fracturation, sublimation...). Ces évolutions doivent vraisemblablement influencer de façon locale les dépôts saisonniers via les paramètres de température, pression, topographie à petite échelle (notamment augmentation du flux solaire reçu sur les pentes inclinées vers les plus faibles latitudes), circulation atmosphérique régionale, etc. Les processus thermodynamiques mis en évidence dans ce travail sur des analogues de condensats saisonniers doivent pouvoir être observés à la surface de Mars en des lieux et temps cohérents avec les conditions définies expérimentalement. Des perspectives observationnelles peuvent alors être suggérées pour poursuivre l'étude de la microphysique des dépôts saisonniers de Mars, en complément de nombreuses perspectives expérimentales envisageables avec CarboNIR (cf. Chapitre 7).

Parmi ces perspectives on peut citer qu'au début de la présence des condensats, à l'automne, la formation d'un slab transparent par condensation directe au sol peut être attendue au pôle tant que la proportion relative de gaz non-condensables est faible. On peut s'attendre à une présence de ce slab transparent plus fréquemment en s'éloignant du pôle, car la part relative de gaz non-condensables dans l'atmosphère y est moindre. Le suivi des régions polaires quand cette proportion atteint l'ordre de 10% doit faire état d'une modification du type de glace qui condense, celui-ci consistant alors en de la glace probablement à gros cristaux et diffusante, avec des spectres en réflectance montrant une forte augmentation de la réflectance dans le continuum. Lors du retrait progressif de la nuit polaire et la dislocation du vortex polaire, on peut imaginer que la réaugmentation de la part relative du CO_2 dans l'atmosphère entraîne une baisse de la porosité des condensats situés près du pôle, se traduisant par une modification de leurs spectres dans le visible (perte de diffusivité de la lumière par disparition d'interfaces gaz-solide au niveau des cristaux) et dans le proche infrarouge.

Des observations à résolution spatiale suffisante pour repérer les accumulations de neige, qu'on peut supposer locales, devraient montrer une baisse temporelle de réflectance, l'augmentation des bandes spectrales et la diminution de porosité associée à la formation d'une couche

de slab compact par métamorphisme thermique. Si le métamorphisme est initié à la base du dépôt (tel que supposé au début du printemps) sa présence ne pourra être décelée qu'après l'émergence du slab en surface ; en revanche un slab initié par le haut de la couche poreuse (à l'automne) serait observable de suite mais la signature spectrale de la couche de givre ou neige sous-jacente pourrait être décelable encore sous plusieurs millimètres voire centimètres de slab.

Tous ces éléments de prévisions mettent en évidence la nécessité de poursuivre et renforcer le suivi des régions de hautes latitudes de Mars de l'automne à la fin du printemps, à des pas de temps réguliers et faibles et avec une résolution spatiale permettant des observations à petite échelle, telle celle de la topographie locale.

Annexe A

Notations et outils mathématiques

A.1 Outils mathématiques

A.1.1 Opérateurs différentiels, en coordonnées cartésiennes

Gradient : appliqué à un champ de scalaires $F(x, y, z)$ il représente la variation de valeur du champ scalaire dans l'espace.

$$\vec{grad}F = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \\ \frac{\partial F}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Divergence : appliqué à un champ de vecteurs $\vec{F} = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$, on a :

$$div\vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (\text{A.2})$$

Laplacien : Le laplacien d'un champ est égal à la somme des dérivées secondes de ce champ par rapport à chacune des variables.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta = div(\vec{grad}) \quad (\text{A.4})$$

A.1.2 Equations de volume

Hémisphère (h_s le rayon de la sphère) :

$$V_{hémisphère} = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi h_s^3 \right) \quad (\text{A.5})$$

Calotte (h_c la hauteur de calotte en son centre, r_c le rayon de calotte) :

$$V_{calotte} = \frac{\pi}{2} (h_c) \left[\frac{(h_c)^2}{3} + r_c^2 \right] \quad (\text{A.6})$$

Dôme oblat (h_{ob} la hauteur du dôme en son centre, r_{ob} le rayon de la base du dôme) :

$$V_{oblat} = \frac{1}{2} \left(\pi r_{ob}^2 h_{ob} \right) \quad (\text{A.7})$$

A.2 Sigles et acronymes

BRDF : Fonction de distribution de la réflectance bidirectionnelle (de l'anglais *Bidirectional reflectance distribution function*)

CRISM : "Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars", spectro-imageur (gamme visible et proche-infrarouge) à bord de Mars Reconnaissance Orbiter

ESA : European Space Agency

ETR : "Equation de Transfert Radiatif" (cf. Chandrasekhar, 1960).

GISS : Goddard Institute for Space Studies

GCM : "Global Climate Model", modèle de circulation atmosphérique martien

GRS : "Gamma Ray Spectrometer", spectromètre qui mesure l'abondance et la distribution de nombreux éléments à la surface ou près de la surface, à bord de Mars Odyssey.

HiRISE : "High Resolution Imaging Science Experiment". Caméra à bord de Mars Reconnaissance Orbiter

JPL : Jet Propulsion Laboratory (California Institute of Technology)

MEx : Sonde spatiale "Mars Express" (ESA, depuis 2004).

MGS : Sonde spatiale "Mars Global Surveyor" (NASA, 1997-2006).

MOLA : "Mars Orbiter Laser Altimeter", altimètre à bord de Mars Global Surveyor

MRO : Sonde spatiale "Mars Reconnaissance Orbiter" (NASA, depuis 2006)

OMEGA : "Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité". Spectro-imageur (gamme visible et proche-infrarouge) à bord de Mars Express

NASA : National Aeronautics and Space Administration

NS : "Neutron Spectrometer" détecteur de neutrons à bord de 2001 Mars Odyssey (NASA, depuis 2001)

ppm : "Partie par million", correspond à un rapport de 10^{-6} .

sccm : "Centimètres cubes standard par minute", unité de débit de gaz sous des conditions normales de pression et de température (cf. TPN)

SAM : "Sample Analysis at Mars", analyseur de composition chimique à bord du rover de Mars Science Laboratory (depuis 2012)

SERAC : "Spectroscopie En Réflexion sous Atmosphère Contrôlée" (cf. Pommerol, 2009)

THEMIS : "Thermal Emission Imaging System" à bord de Mars Odyssey.

TES : "Thermal Emission Spectrometer" à bord de MGS pour la mesure d'énergie infrarouge thermique émise par Mars

TPN : "Température et pression normales", soit les valeurs normalisées suivantes : $T = 0^\circ \text{C}$ et $P = 1,013 \text{ bar}$

wt % : pourcentage massique (de l'anglais *weight percent*)

Annexe B

Angles solides dans la cellule

B.1 Calcul d'angles solides

B.1.1 Définition

En géométrie, l'angle solide sous lequel on perçoit un objet à partir d'un point de l'espace correspond au rapport entre la surface de la projection radiale de l'objet sur une sphère centrée sur le point d'observation, et le carré du rayon de cette sphère. Il est exprimé en stéradians. Dans l'étude des transferts radiatifs cette notion est utilisée pour évaluer les quantités de flux rayonnés d'une surface vers une autre. La quantité I de radiation émise par la source qui est détectée par une surface donnée est obtenue par :

$$I = G \Sigma \quad (\text{B.1})$$

Σ représente le rayonnement total émis par la source : $\Sigma = \sigma_o \pi R_s^2$ (cas d'une émission isotrope σ_o d'une source de rayon R_s).

G est appelé coefficient d'efficacité géométrique du système source-détecteur, il est directement liée à l'angle solide Ω :

$$\Omega = 4\pi G \quad (\text{B.2})$$

B.1.2 Détection en un point de l'émission par source circulaire

Pour calculer l'angle solide sous-tendu à un disque source par un point de l'espace nous utilisons l'expression mathématique formulée par Timus *et al.* (2007) :

$$\Omega(r, z, m, R_S) = \pi[1 + \text{sgn}(R_S - r)] - \frac{zk}{\sqrt{rR_S}} K(k) + (\text{sgn}(R_S - r))(-2\xi E(k) + 2S(m)) \quad (\text{B.3})$$

où R_S est le rayon du disque source, r la distance entre le centre de la source et le projeté du point d'observation sur le plan du disque, et z la hauteur du point d'observation par rapport au plan de la source. K désigne l'intégrale elliptique complète du premier type ; E celle du second type. La fonction sgn est décrite ainsi :

$$\text{sgn}(R_s - r) = \begin{cases} -1 & \text{pour } r > R_S \\ 0 & \text{pour } r = R_S \\ 1 & \text{pour } r < R_S \end{cases}$$

Aussi :

$$k = \sqrt{\frac{4R_S r}{(R_S + r)^2 + z^2}} \quad (\text{B.4})$$

$$\xi = \arctan \left| \frac{z}{r - R_S} \right| \quad (\text{B.5})$$

D'autre part, S désigne une série obtenue par récurrence :

$$S(m) = \sum_{j=1}^m a_{2j}(k) t_{2j}(\xi) \quad (\text{B.6})$$

avec :

$$a_{2j}(k) = \frac{(2j-3)!!}{(2j)!!} [2jK(k) - (2j-1)E(k)] (1-k^2)^j \quad (\text{B.7})$$

$$t_{2j}(\xi) = \frac{2j-1}{2j} t_{2(j-1)}(\xi) - \frac{1}{2j} \sin^{2j-1}(\xi) \cos(\xi) \quad (\text{B.8})$$

$$t_2(\xi) = \frac{\xi - \sin(\xi) \cos(\xi)}{2} \quad (\text{B.9})$$

L'opérateur double factorielle indique le produit d'un facteur consécutif sur deux (*remarque* : $(-1)!! = 1$).

J'ai effectué le résolution informatique à l'aide du logiciel Matlab[®], qui calcule directement les intégrales elliptiques complètes. Une récurrence est utilisée pour le calcul des doubles factorielle.

B.1.3 Disques parallèles coaxiaux

L'efficacité géométrique moyenne sous-tendue à un disque source par un disque détecteur, parallèle et coaxial, est calculée à partir de l'approximation présentée dans Ruby et Rechen (1968) (cf. Equation B.10). Cette formule fait appel à l'intégration d'un produit de fonctions de Bessel et d'un facteur exponentiel ; nous utilisons son développement en série (cf. Equation B.11) exprimé par Pommé et Paepen (2007).

$$G = \frac{R_D}{R_S} \int_0^\infty \frac{J_1(sR_S) J_1(sR_D)}{s} \exp^{-sh} ds \quad (\text{B.10})$$

$$G \approx \frac{R_D}{R_S} \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \phi}{\sqrt{x - \cos \phi} (\sqrt{y} + \sqrt{x - \cos \phi})} \quad (\text{B.11})$$

où

$$\phi = (i - 0.5) \frac{\pi}{n}, \quad x = \frac{R_S^2 + R_D^2 + z^2}{2R_S R_D} \quad \text{and} \quad y = \frac{z^2}{2R_S R_D}$$

B.2 Application à CarboNIR

Les flux thermiques dans la cellule ne sont pas identiques en tout point à l'intérieur de la cellule CarboNIR, à cause de la géométrie (parois métalliques, fenêtres circulaires latérales et sur le dessus, contact avec le cryostat à la base seulement) et des émissivités des matériaux (saphir, verre, cuivre, inox) et de différences de températures. Il faut considérer la transmission de flux thermiques par les fenêtres, en plus de leurs rayonnements thermiques propres.

Le calcul d'angles solides appliqué au dispositif CarboNIR permet de modéliser l'intensité des flux thermiques détectés selon la position dans la cellule. Ils sont estimés à partir des méthodes présentées ci-dessus, pour des systèmes "source-détecteur" composés de deux disques parallèles coaxiaux d'une part, et d'un disque source et une détection en un point de l'espace d'autre part.

B.2.1 Valeurs moyennes selon la hauteur

L'angle solide sous-tendu au fond de la cellule par le couvercle est estimé en calculant l'efficacité géométrique dans le cas d'un disque source homogène (le couvercle) et un disque de détection (le fond) séparés d'une distance donnée (cf. paragraphe 1.3 ci-dessus). En faisant varier cette distance on obtient la valeur moyenne d'efficacité géométrique d'un plan horizontal pour diverses hauteurs dans la cellule (ce plan est formé par le disque de détection horizontal, de même rayon que la cellule). La source considérée est la vitre en saphir dans un premier temps, puis le couvercle entier (vitre en saphir et sa bride en inox). Les valeurs d'angle solide moyen pour chaque hauteur dans la cellule, pour ces deux sources, sont présentées en Figure B.1, elles sont utiles à l'estimation du bilan radiatif pour différentes hauteurs d'échantillon.

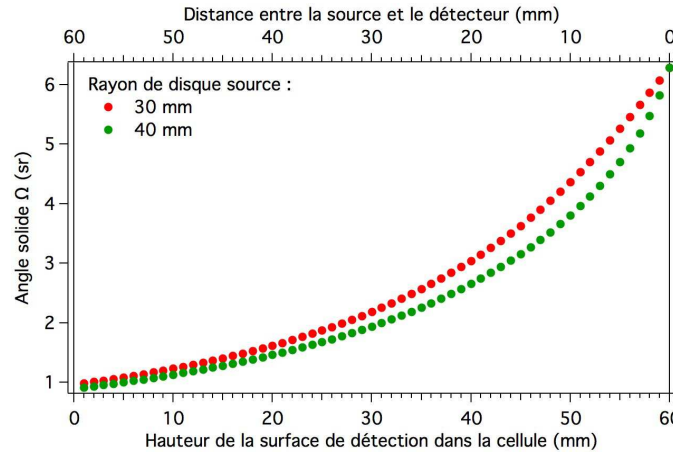


FIGURE B.1 – Angles solides pour un système de deux disques coaxiaux parallèles. Rayon du détecteur : 40 mm. Le disque source est situé à $h_{max}=60$ mm au-dessus du fond ; l'espace vertical entre la source et le détecteur vaut h_{max} soustrait de la hauteur reportée en abscisses.

Ce graphique montre que l'évolution de l'angle solide moyen avec la hauteur, depuis la vitre en saphir (rayon 30 mm) ou depuis le couvercle entier (rayon 40 mm), n'est pas linéaire et dépend différemment de la taille du disque source. On peut noter pour notre application que la hauteur de la surface de détection a plus d'influence que le rayon de la source.

B.2.2 Géométrie associée aux différents éléments de la cellule

Nous nous intéressons ici aux différentes parties qui composent la cellule : fenêtres latérales, couvercle, parois métalliques d'un point de vue géométrique grâce au calcul d'angles solides.

Fenêtres

Les fenêtres de la cellule sont des milieux semi-transparents, il faut prendre en compte les deux vitres en verre latérales et la vitre en saphir du couvercle. L'angle solide sous-tendu à la vitre en saphir par un point de l'espace à l'intérieur de la cellule est estimé par le calcul correspondant au cas d'un disque source homogène de rayon 30 mm et d'un détecteur ponctuel

(cf . paragraphe B.1.2 ci-dessus). Pour les vitres latérales le disque source est de rayon 17 mm. Les résultats de calcul pour des détecteurs ponctuels en différents lieux de la cellule, pour six hauteurs z , sont présentés en Figure B.2.

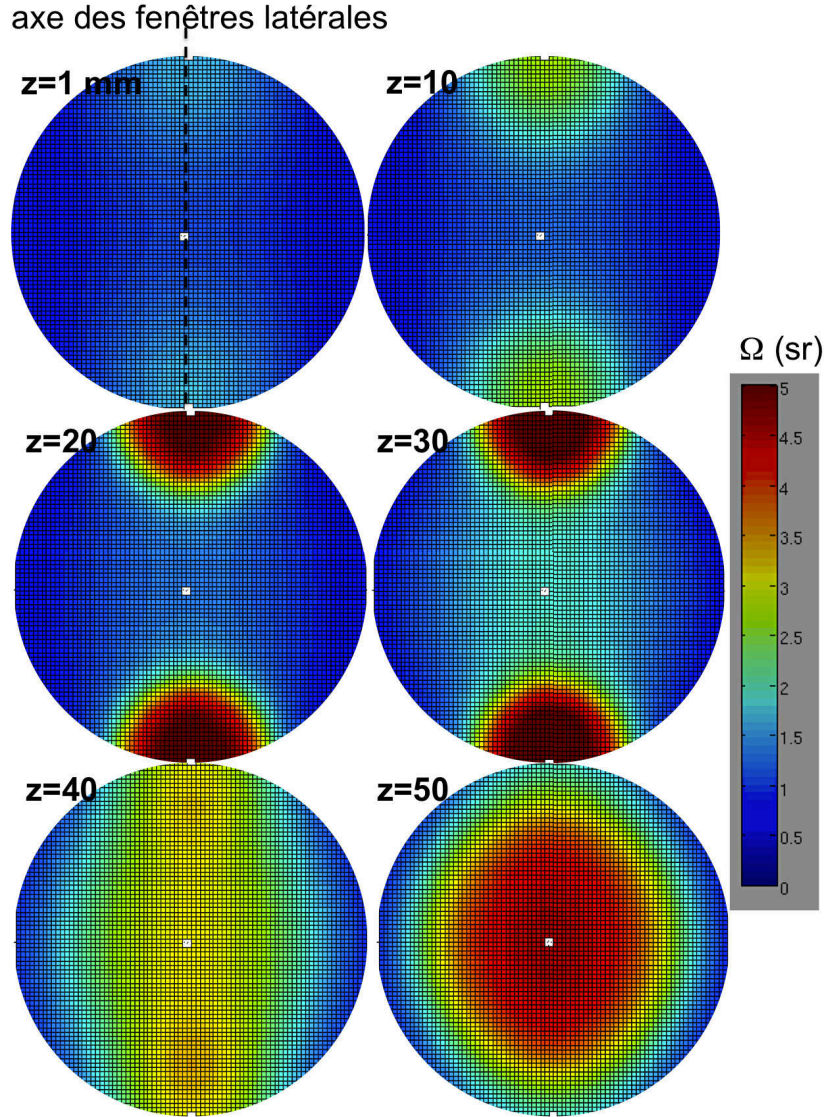


FIGURE B.2 – Valeurs d’angles solides associées aux fenêtres comme sources d’émissions dans la cellule. Représentation de plans horizontaux dans la cellule, six hauteurs sont représentées.

Il apparaît qu’il y a une grande différence entre les angles solides pour les points situés à proximité des fenêtres latérales et ceux de l’axe principal ; ces derniers sont alors relativement plus soumis aux effets venant du couvercle. Il faut noter que la simulation de la Figure B.2 donne la même contribution aux différentes ouvertures. En réalité, le saphir du couvercle est plus favorable à la transmission de flux thermique, son influence est de ce point de vue plus importante que les vitres en verre latérales (approximativement, la fenêtre de transmission du verre est entre 0,4 et 3 μm seulement, le saphir écrante après 6 μm).

Bride du couvercle

La configuration du disque source perçu par un détecteur ponctuel est utilisée pour estimer les angles solides sous-tendus par la bride de 10 mm de large entourant la vitre en saphir. Cette simulation peut être utilisée pour prendre en compte le fait que les deux constituants du couvercle (vitre en saphir et bride en inox) ont des émissions à distinguer, car la bride est un métal et non un matériau semi-transparent et leurs températures sont susceptibles d'être légèrement différentes (les deux sont exposés aux flux thermiques extérieurs via l'enceinte mais la bride est au contact thermique du cuivre). La Figure B.3 illustre les calculs d'angles solides dans la cellule sous-tendus à la bride du couvercle, par un profil vertical le long d'un diamètre de la cellule. Ils sont obtenus en effectuant la différence de deux angles solides, avec un rayon interne et un rayon externe, afin de prendre en compte sa forme d'anneau. La forme d'anneau se retrouve dans la répartition des angles solides jusqu'à environ 40 mm de haut. En-dessous, la perception de la bride est beaucoup plus homogène horizontalement et les valeurs d'angles solide diminuent lentement en se rapprochant du fond : pour $z < 40$ mm les valeurs sont comprises entre 0,3 et 1 sr.

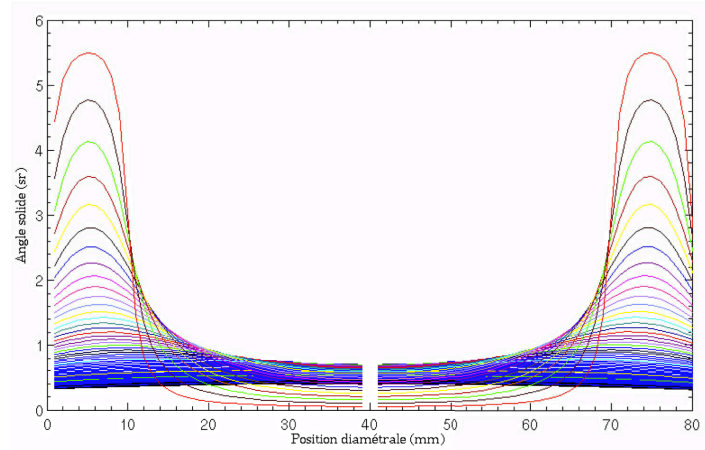


FIGURE B.3 – Profil vertical des valeurs d'angles solides pour différents points de détection à la hauteur z dans la cellule, avec la bride du couvercle pour source. Chaque courbe correspond à une valeur de z (de 60 à 1 mm de haut en bas, par pas de 1 mm).

Paroi en cuivre

Les parois de la cellule forment un cylindre circulaire homogène, à l'exception des fenêtres latérales. L'angle solide sous-tendu à ces parois par tout point dans la cellule est égal à 2π soustrait de l'influence des disques que constituent le couvercle au-dessus et les fenêtres latérales.

Références

- Aharonson O., Zuber M. T., Smith D. E., Neumann G.A., Feldman W.C., Prettyman T.H., 2004. Depth, distribution, and density of CO₂ deposition on Mars. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 109, E05004.
- Appéré T., Schmitt B., Langevin Y., Douté S., Pommerol A., Forget F., Spiga A., Gondet B., Bibring J-P., 2011. Winter and spring evolution of northern seasonal deposits on Mars from OMEGA on Mars Express. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 116, E05001.
- Appéré T., 2012. Cycle actuel de l'eau sur Mars : étude des dépôts saisonniers de l'hémisphère nord par télédétection hyperspectrale (OMEGA/Mars Express). Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- Bernard-Michel C., Douté S., Fauvel M., Gardes L., Girard S., 2009. Retrieval of Mars surface physical properties from OMEGA hyperspectral images using regularized sliced inverse regression. *Journal of Geophysical Research* Vol . 114, E06005.
- Bibring J-P., Langevin Y., Poulet F., Gendrin A., Gondet B., Berthé M., Soufflot A., Drossart P., Combes M., Bellucci G., Moroz V., Mangold N., Schmitt B. and the OMEGA team, 2004. Perennial water ice identified in the south polar cap of Mars. *Nature*, Vol. 428, 627-630.
- Bibring J-P., Langevin Y., , Gendrin A., Gondet B., Poulet F., Berthé M., Soufflot A., Arvidson R., Mangold N., Mustard J., Drossart P., and the OMEGA team, 2005. Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, Vol. 307, 1576.
- Bigourdan G., 1908. Jules Janssen. *Bulletin astronomique* No. 25, p. 52.
- Blackburn D. G., Bryson K. L., Chevrier V. F., Roe L. A., White K. F., 2010. Sublimation kinetics of CO₂ ice on Mars. *Planetary and Space Science*, Vol. 58, 780-791.
- Bolognesi R., 2002. *La Neige*. Editions Nathan.
- Bonnefoy N., Brissaud O., Schmitt B., Douté S., Fily M., Grundy W., Rabou P., 2000. Experimental system for the study of planetary surface materials - BRDF. *Remote Sensing Reviews*, Vol. 19, 59-74.
- Bonnefoy N., 2001. Développement d'un spectrophoto-goniomètre pour l'étude de la réflectance bidirectionnelle de surfaces géophysiques. Application au soufre et perspectives pour le satellite Io. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1.
- Brissaud O., Schmitt B., Bonnefoy N., Douté S., Rabou P., Grundy W., Fily M., 2004. Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and tests. *Applied Optics* Vol. 43, No. 9, 1926-1937.
- Brown, G.N., Ziegler, W.T., 1979. Vapor pressure and heats of vaporization and sublimation of liquids and solids of interest in cryogenics below 1 atm pressure. *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 25, 662-670.
- Bruhat G., 1992. *Cours de Physique générale : Optique* (6ème édition par A.Kastler). Masson.

- Byrne S. and Ingersoll A. P., 2003. A Sublimation Model for Martian South Polar Ice Features. *Science*, Vol. 299, 1051.
- Ceamanos X., Douté S., Fernando J., Schmidt F., Pinet P., Lyapustin A., 2013. Surface reflectance of Mars observed by CRISM/MRO : 1. Multi-angle Approach for Retrieval of Surface Reflectance from CRISM observations (MARS-ReCO). *Journal of Geophysical Research : Planets*, Vol. 118, Issue 3, 514-533.
- Chandrasekhar S., 1960. Radiative transfer. Dover publication, 393 pages.
- Clancy, R. T. ; Sandor, B. J. ; Wolff, M. J. ; Christensen, P. R. ; Smith, M. D. ; Pearl, J. C. ; Conrath, B. J. ; Wilson, R. J., 2000. An intercomparison of ground-based millimeter, MGS TES, and Viking atmospheric temperature measurements : Seasonal and inter-annual variability of temperatures and dust loading in the global Mars atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, Issue E4, p. 9553-9572.
- Colaprete, A., Barnes, J. R., Haberle, R. M., Hollingsworth, J. L., Kieffer, H. H., Titus, T. N., 2005. Albedo of the south pole on Mars determined by topographic forcing of atmosphere dynamics. *Nature*, Vol. 435, Issue 7039, 184-188.
- Cull S., Arvidson R.E., Mellon M., Wiseman S., Clark R., Titus T., Morris R. V., McGuire P., 2010. Seasonal H₂O and CO₂ ice cycles at the Mars Phoenix landing site : 1. Prelanding CRISM and HiRISE observations. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 115, E00D16.
- De Vriendt A., 1984. La transmission de la chaleur : Volume 2, Introduction au rayonnement thermique. Gaëtan Morin éditeur, ISBN : 2-89105-083-5
- Douté S., 1998. Modélisation numérique de la réflectance spectrale des surfaces glacées du Système Solaire - Application à l'analyse des spectres de Triton et Pluton et au traitement d'images hyperspectrales NIMS de Io. Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot - Paris 7.
- Douté S., Schmitt B., 1998. A multilayer bidirectional reflectance model for the analysis of planetary surface hyperspectral images at visible and near-infrared wavelengths. *Journal of Geophysical Research* Vol. 103, No. E13, 31367-31389.
- Douté S., Schmitt B., Langevin Y., Bibring J-P., Altieri F., Bellucci G., Gondet B., Poulet F., the MEX OMEGA team, 2007. South Pole of Mars : Nature and composition of the icy terrains from Mars Express OMEGA observations. *Planetary and Space Science*, Vol. 55, 113-133.
- Doute, S., Schmidt, F., Schmitt, B., Vincendon, M., Langevin, Y., Gondet, B., 2009. Physical State of the "Bright" South Seasonal Polar Cap from OMEGA Observations. Third International Workshop on Mars Polar Energy Balance and the CO₂ Cycle, held July 21-24, 2009 in Seattle, Washington. LPI Contribution No. 1494, p.11-12.
- Douté S., 2013. Monitoring Atmospheric Dust Spring Activity at High Southern Latitudes on Mars using OMEGA. arXiv :1302.0700v1.
- Douté S., Ceamanos X., Appéré T., 2013. Retrieving atmospheric dust opacity on Mars by imaging spectroscopy at large angles. *Planetary and Space Science*, Vol. 85, p. 38-52.
- Eluszkiewicz J., 1993. On the Microphysical State of the Martian Seasonal Caps. *Icarus*, Vol. 103, 43-48.
- Eluszkiewicz J., Moncet J-L., 2003. A coupled microphysical/radiative transfer model of albedo and emissivity of planetary surfaces covered by volatile ices. *Icarus*, Vol. 166, 375-384.
- Eluszkiewicz J., Moncet J-L., Titus T.N., Hansen G.B., 2005. A microphysically-based approach to modeling emissivity and albedo of the martian seasonal caps. *Icarus* 174, 524-534.

- Feldman, W. C., Prettyman T. H., Boynton W. V., Murphy J. R., Squyres S., Karunatillake S., Maurice S., Tokar R. L., McKinney G. W., Hamara D. K., Kelly N., Kerry K., 2003. CO₂ frost cap thickness on Mars during northern winter and spring. *Journal of Geophysical Research* Vol. 108, No. E9, 5103.
- Forget F., Hansen G. B., Pollack J. B., 1995. Low brightness temperatures of Martian polar caps : CO₂ clouds or low surface emissivity? *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, E10, 21,219-21,234.
- Forget F., 1998a. Mars CO₂ ice polar caps. Rev. chapter from *Solar System Ices*, 477-507.
- Forget F., Hourdin F., Talagrand O., 1998b. CO₂ Snowfall on Mars : Simulation with a General Circulation Model. *Icarus*, Vol. 131, 302-316.
- Forget F., 2009. The present and past climates of planet Mars. *The European Physical Journal Conferences* 1, 235-248.
- Foster J.L., Chanf A.T.C., Hall D.K., Wergin W.P., Erbe E.E., Barton J., 1998. Carbon dioxide crystals : An examination of their size, shape and scattering properties at 37 GHz and comparisons with water ice (snow) measurements. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, E11, 25,839-25,850.
- Fray, N. Schmitt, B., 2009. Sublimation of ices of astrophysical interest : A bibliographic review. *Planetary and Space Science*, Vol. 57, Issue 14-15, p. 2053-2080.
- Giauque W. F., Egan C.J., 1937. Carbone dioxide, The Heat Capacity and Vapor Pressure of the Solid, The Heat of Sublimation, Thermodynamic and Spectroscopic Values of the Entropy. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 5, 45.
- Giuranna M., Hansen G., Formisano V., Zasova L., Maturilli A., Grassi D., Ignatiev N., 2007. Spatial variability, composition and thickness of the seasonal north polar cap of Mars in mid-spring. *Planetary and Space Science*, Vol. 55, 1328-1345.
- Giuranna M., Grassi D., Formisano V., Montabone L., Forget F., Zasova L., 2008. PFS/MEX observations of the condensing CO₂ south polar cap of Mars. *Icarus*, Vol. 197, 386-402.
- Glandorf D.L., Colaprete A., Tolbert M.A., Toon O.B., 2002. CO₂ Snow on Mars and Early Earth : Experimental Constraints. *Icarus*, Vol. 160, 66-72.
- Glenar D.A., Hansen G., Bjoraker G., Smith M., Pearl J., Blaney D., 2005. Bright-region radiative properties within the Mars south polar ($L_s = 231$) from near-infrared spectroscopic imaging. *Icarus*, Vol. 174, 600-603.
- Grima C., Kofman, W., Mouginot, J., Phillips, R. J., Hérique, A., Biccari, D., Seu, R., Cutigni, M., 2009. North polar deposits of Mars : Extreme purity of the water ice. *Geophysical Research Letters*, Vol. 36, Issue 3.
- Grundy W.M., Schmitt B., 1998. The temperature-dependent near-infrared absorption spectrum of hexagonal H₂O ice. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, 25809-25822.
- Haberle R.M., Mattingly B., Titus T.N., 2004. Reconciling different observations of the CO₂ ice mass loading of the Martian north polar cap. *Geophysical Research Letters*, Vol. 31, L05702.
- Hansen C.J., Thomas N., Portyankina G., McEwen A., Becker T., Byrne S., Herkenhoff K., Kieffer H., Mellon M., 2010. HiRISE observations of gas sublimation-driven activity in Mars' southern polar regions : I. Erosion of the surface. *Icarus*, Vol. 205, 283-295.
- Hansen G.B., 2013. An examination of Mars - north seasonal polar cap using MGS : Composition and infrared radiation balance. *Icarus*, Vol. 225, 881-897.
- Hansen C.J., Byrne S., Portyankina G., Bourke M., Dundas C., McEwen A., Mellon M., Pommerol A., Thomas N., 2013. Observations of the northern seasonal polar cap on Mars : I. Spring sublimation activity and processes. *Icarus*, Vol. 225, 881-897.
- Hapke B., 1981. Bidirectional Reflectance Spectroscopy - 1. Theory. *Journal of Geophysical Research*, Vol.86, No. B4, 3039-3054.

- Hapke B., 2008. Bidirectional Reflectance Spectroscopy - 6. Effects of porosity. *Icarus*, Vol. 195, 918-926.
- Hapke B., 2012. *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, 2nd edition. Cambridge University Press.
- Hayne P.O., Paige D.A., Schofield J.T., Kass D., Kleinbohl A., Heavens N.G., McCleese D.J., 2012. Carbon dioxide snow clouds on Mars : South polar winter observations by the Mars Climate Sounder. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 117, E08014.
- Hecht M. H., 2008. The texture of condensed CO₂ on the Martian polar caps. *Planetary and Space Science*, Vol. 56, 246-250.
- Hess S.L., Ryan J.A., Tillman J.E., Henry R.M., Leovy C.B., 1980. The annual cycle of pressure on Mars measured by Viking landers 1 and 2. *Geophysical Research Letters*, Vol. 7, Mar. 1980, 197-200.
- Hladik J., 1990. *Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux*. Masson.
- Inada A., Richardson M.I., McConnochie T.H., Strausberg M.J., Wang H., Bell III J.F., 2007. High-resolution atmospheric observations by the Mars Odyssey Thermal Emission Imaging System. *Icarus*, Vol. 192, 378-395.
- INRS, 2005. Fiche toxicologique FT238 : dioxyde de carbone. Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.
- Jakosky B.M., Farmer C.B., 1982. The Seasonal and Global Behavior of Water Vapor in the Mars Atmosphere : Complete Global Results of the Viking Atmospheric Water Detector Experiment. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 87, No. B4, 2999-3019.
- James P. B. and Cantor B. A., 2001. Martian North Polar Cap Recession : 2000 Mars Orbiter Camera Observations. *Icarus*, Vol. 154, 131-144.
- Jian J.J., Ip W.H., Sheu S.R., 2009. Spatial distributions and seasonal variations of features related to a venting process at high southern latitudes observed by the MOC camera. *Planetary and Space Science*, Vol. 57, 797-803.
- Kelly N. J., Boynton W. V., Kerry K., Hamara D., Janes D., Reedy R. C., Kim K. J., Haberle R. M., 2006. Seasonal polar carbon dioxide frost on Mars : CO₂ mass and columnar thickness distribution. *Journal of Geophysical Research* Vol. 111, E03S0.
- Kieffer, H.H., 1968. Near Infrared spectral reflectance of simulated martian frost. Thèse de doctorat, California Institute of Technology- Pasadena, Californie.
- Kieffer, H. H., Martin, T. Z., Chase, S. C., Jr., Miner, E. D., Palluconi, F. D., Muench, G., Neugebauer, G., 1976. Infrared thermal mapping of the Martian surface and atmosphere - First results. *Science*, Vol. 193, Aug. 27, 1976, p. 780-786.
- Kieffer H., Titus T., Mullins K., Christensen P., 2000. Mars south polar spring and summer behavior observed by TES : Seasonal cap evolution controlled by frost grain size. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. E4, p. 9653-9699.
- Kieffer H. H. and Titus T. N., 2001. TES Mapping of Mars North Seasonal Cap. *Icarus*, Vol. 154, 162-180.
- Kieffer H.H., Christensen P.R., Titus T.N., 2006. CO₂ jets formed by sublimation beneath translucent slab ice in Mars seasonal south polar ice cap. *Nature* 442, 793-796.
- Kuiper G.P., 1952. *The atmospheres of the earth and planets..* Chicago, University of Chicago Press, Rev. ed.
- Langevin Y., Poulet F., Bibring J.-P., Schmitt B., Douté S., Gondet B., 2005. Summer Evolution of the North Polar Cap of Mars as Observed by OMEGA/Mars Express. *Science*, Vol. 307, 1581-.

- Langevin Y., Douté S., Vincendon M., Poulet F., Bibring J-P., Gondet B., Schmitt B., Forget F., 2006. No signature of clear CO₂ ice from the cryptic regions in Mars south seasonal polar cap. *Nature*, Vol. 442, 790-792.
- Langevin Y., Bibring J.-P., Montmessin F., Forget F., Vincendon M., Douté S., Poulet F., Gondet B., 2007. Observations of the south seasonal cap of Mars during recession in 2004-2006 by the OMEGA visible/near-infrared imaging spectrometer on board Mars Express. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, E08S12.
- Langevin Y., Hansen C., Thomas N., Vincendon M., Titus T., Piqueux S., Bibring J-P., Gondet B., 2009. Investigations of cryptic regions of the South seasonal cap, 12/2008-02/2009. 40th Lunar and Planetary Science Conference.
- Lasue J., Mangold N., Hauber E., Clifford S., Feldman W., Gasnault O., Grima C., Maurice S., Mosis O., 2013. Quantitative assessments of the Martian Hydrosphere. *Space Science Review*, Vol. 174, 155-212.
- Leighton R. and Murray B., 1966. Behavior of carbon dioxide and other volatiles on Mars. *Science*, Vol. 153, 136-144.
- Lervard B., Forget f., Montmessin, F., Laskar J., 2007. Recent formation and evolution of northern Martian polar layered deposits as inferred from a Global Climate Model. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, E6, E06012.
- Litvak M.L., Mitrofanov I.G., Kozyrev A.S., Sanin A.B., Tretyakov V.I., Boynton W.V., Shinohara C., Hamara D., Saunders S., Drake D.M., 2004. Seasonal Carbon Dioxide Depositions on the Martian Surface as Revealed from Neutron Measurements by the HEND Instrument Onboard the 2001 Mars Odyssey Spacecraft. *Solar System Research*, Vol. 38, No. 3, pp. 167-177.
- Litvak M.L., Mitrofanov I.G., Kozyrev A.S., Sanin A.B., Tretyakov T.I., Boynton W.V., Hamara D., Shinohara C., Saunders R.S., 2005. Modeling of Martian seasonal caps from HEND/ODYSSEY data. *Advances in Space Research*, Vol. 36, 2156-2161.
- Litvak M.L., Mitrofanov I.G., Kozyrev A.S., Sanin A.B., Tretyakov T.I., Boynton W.V., Kelly N.J., Hamara D., Saunders S., 2007. Long-term observations of southern winters on Mars : Estimations of column thickness, mass, and volume density of the seasonal CO₂ deposit from HEND/Odyssey data. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, E03S13.
- Mangold N., 2005. High latitude patterned grounds on Mars : Classification, distribution and climatic control. *Icarus*, Vol.174, 336-359.
- Mouginot J., Kofman W., Safaeinili A., Grima C., Herique A., Plaut J.J., 2009. MARSIS surface reflectivity of the south residual cap of Mars. *Icarus*, Vol. 201, 454-459.
- Paige D.A., Ingersoll A.P., 1985. Annual heat balance of Martian polar caps : Viking observations. *Science*, Vol. 228, 1160-.
- Paige D.A., Crisp D., Santee M. L., 1990. It snows on Mars. *Bulletin of the Astronomical Society*, Vol. 22, 1075-1075.
- Paige D.A., Wood S.E., 1992. Modeling the Martian Seasonal CO₂ Cycle : 2. Interannual Variability. *Icarus* 99, 15-27.
- Pilorget C., Forget F., Millour E., Vincendon M., Madeleine J.B., 2011. Dark spots and cold jets in the polar regions of Mars : New clues from a thermal model of surface CO₂ ice. *Icarus*, Vol. 213, 131-149.
- Piqueux S., Byrne S., Richardson M.I., 2003. Sublimation of Mars's southern seasonal CO₂ ice cap and the formation of spiders. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, No. E8, 5084.

- Piqueux S., Christensen P.R., 2008. North and south subice gas flow and venting of the seasonal caps of Mars : A major geomorphological agent, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 113, No. E06005.
- Pommé S., Paepen J., 2007. A series expansion of Conway's generalised solid-angle formulas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 579, 272–274.
- Pommerol A., 2009. Hydratation minérale à la surface de mars : Caractérisation spectroscopique, thermodynamique et application à la télédétection. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1.
- Pommerol A., Portyankina G., Thomas N., Aye K-M., Hansen C.J., Vincendon M., Langevin Y., 2011. Evolution of south seasonal cap during Martian spring : Insights from high-resolution observations by HiRISE and CRISM on Mars Reconnaissance Orbiter. *Journal of Geophysical Research*, Vol.116, E08007.
- Pommerol A., Appéré T., Portyankina G., Aye K-M., Thomas N., Hansen C.J., 2013. Observations of the northern seasonal polar cap on Mars III : CRISM/HiRISE observations of spring sublimation. *Icarus*, Vol. 225, 911-922.
- Portyankina G., Markiewicz, W.J., Hansen, C.J., Thomas, N., 2010. HiRISE observations of gas sublimation-driven activity in Mars' southern polar regions : III. Models of processes involving translucent ice. *Icarus*, Vol. 205, 311–320.
- Portyankina G., Merrison J., Aye K-M., Iversen J. J., Hansen C., Pommerol A., Thomas N., 2011. How to create translucent CO₂ ice on Mars : simulations using the wind tunnel of Aarhus Mars Laboratory. Fifth Mars Polar Science Conference, Fairbanks, Alaska, No. 6021.
- Prettyman T.H., Feldman W.C., Titus T.N., 2009. Characterization of Mars seasonal caps using neutron spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 114, E08005.
- Quirico E., Schmitt B., 1997. Near-Infrared Spectroscopy of Simple Hydrocarbons and Carbon Oxides Diluted in Solid N₂ and as Pure Ices : Implications for Triton and Pluto. *Icarus*, Vol. 127, 354-378.
- Ross R. G., Kargel, J. S., 1998. Thermal Conductivity of Solar System Ices, with Special Reference to Martian Polar Caps. "Solar System Ices, Based on reviews presented at the international symposium "Solar system ices" held in Toulouse, France, on March 27-30, 1995.
- Ruby L., Rechen, J.B., 1968. A simpler approach to the geometrical efficiency of a parallel-disk source and detector system. *Nuclear Instruments and Methods A*, Vol. 58, 345-346.
- Sanloup C., Jambon A., Gillet P., 1999. A simple chondritic model of Mars. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Vol. 112, 43 - 54.
- Schmidt F., Douté S., Schmitt B., Langevin Y., Bibring J-P., the OMEGA Team, 2007. Does insolation control the seasonal South cap recession of Mars. *Lunar and Planetary Science XXXVIII*.
- Schmidt F., Douté S., Schmitt B., Vincendon M., Bibring J-P., Langevin Y., 2009. Albedo control of seasonal South Polar cap recession on Mars. *Icarus*, Vol. 200, 374-394.
- Schmidt F., Schmitt B., Douté S., Forget F., Jian J-J., Martin P., Langevin Y., Bibring J-P., the OMEGA Team, 2010. Sublimation of the Martian CO₂ Seasonal South Polar Cap. *Planetary and Space Science*, Vol. 58, 1129-1138.
- Schmitt, B., de Bergh, C., Festou, M., 1998. Book Review : Solar system ices. Kluwer Academic Publishers.
- Schmitt B., Quirico E., Trotta F., Grundy W.M., 1998b. Optical Properties of Ices from UV to Infrared. *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 227, 199-240.

- Schmitt B., Douté S., Langevin Y., Forget F., Bibring J.-P., Gondet B., and the OMEGA Team, 2005. Northern Seasonal Condensates on Mars by Omega/Mars Express. Paper presented at 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planet. Inst., Houston, Texas.
- Schmitt B., Appéré T., Douté S., Beck P., Forget F., Langevin Y., Bibring J.-P., 2009. Microphysical cycle of evolution of the Northern Martian seasonal condensates. Third International Workshop on Mars Polar Energy Balance and the CO₂ Cycle, 7027.
- Smith, D. E., Zuber, M. T., Neumann, G. A., 2001. Seasonal Variations of Snow Depth on Mars. *Science*, Vol. 294, Issue 5549, 2141-2146.
- Smith M.D., 2002. The annual cycle of water vapor on Mars as observed by the Thermal Emission Spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, E11, 5115.
- Smith M.D., 2008. Spacecraft Observations of the Martian Atmosphere. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 36, p.191-219.
- Smith M.D., 2009. THEMIS observations of Mars aerosol optical depth from 2002–2008. *Icarus*, Vol. 202, 444-452.
- Sprague A.L., Boynton W.V., Kerry K.E., Janes D.M., Hunten D.M., Kim K.J., Reedy R.C., Metzger A.E., 2004. Mars' South Polar Ar Enhancement : A Tracer for South Polar Seasonal Meridional Mixing. *Science*, Vol. 306, Issue 5700, 1364-1367.
- Sprague A.L., Boynton W.V., Kerry K.E., Janes D.M., Kelly N.J., Crombie M.K., Melli S.M., Murphy J.R., Reedy R.C., Metzger A.E., 2007. Mars' atmospheric argon : Tracer for understanding Martian atmospheric circulation and dynamics. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, E03S02.
- Tanaka K.L., Rodriguez J.A., Skinner J.A., Bourke M.C., Fortezzo C.M., Herkenhoff K.E., Kolb E.J., Okubo C.H., 2008. North polar region of Mars : Advances in stratigraphy, structure, and erosional modification. *Icarus*, Vol. 196, Issue 2, 318-358.
- Tillman J.E., 1988. Mars Global Atmospheric Oscillations : Annually Synchronized, Transient Normal-Mode Oscillations and the Triggering of Global Dust Storms. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 93, D8, 9433-9451.
- Timus D.M., Prata M.J., Kalla S.L., Abbas M.I., Oner F., Galiano E., 2007. Some further analytical results on the solid angle subtended at a point by a circular disk using elliptic integrals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 580, 149–152.
- Titus T.N., Kieffer H.H., Mullins K.F., Christensen P.R., 2001. TES premapping data : Slab ice and snow flurries in the Martian north polar night. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 106, No. E10, 23181-23196.
- Titus T.N., Kieffer H.H., Christensen P.R., 2003. Exposed Water Ice Discovered near the South Pole of Mars. *Science*, Vol. 299, 1048.
- Titus, T. N., Calvin, W. M., Kieffer, H. H., Langevin, Y., Prettyman, T. H., 2008. "Martian polar processes", *The Martian Surface*. 1st ed. Cambridge : Cambridge University Press, 578-598.
- Vincendon F., 2008. Modélisation du transfert radiatif dans l'atmosphère martienne pour la détermination des propriétés spectrales de surface et la caractérisation des aérosols martiens à partir des données OMEGA. Thèse de doctorat, Université Paris 11.
- Vincendon M., Langevin Y., Poulet F., Pommerol A., Wolff M., Bibring J.-P., Gondet B., Jouglet D., 2009. Yearly and seasonal variations of low albedo surfaces on Mars in the OMEGA/MEEx dataset : Constraints on aerosols properties and dust deposits. *Icarus*, Vol. 200, 395-405.
- Wagstaff K., Titus T., Ivanov A., Castan R., Bandfield J., 2008. Observations of the north polar water ice annulus on Mars using THEMIS and TES. *Planetary and Space Science*, Vol. 56, 256-265.

- Warren S.G., 1982. Optical Properties of Snow. *Reviews of Geophysics and space physics*, Vol. 20, No. 1, 67-89.
- Warren S.G., Wiscombe W.J., Firestone J.F., 1990. Spectral albedo and emissivity of CO₂ in Martian polar caps : model results. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, No. B9, 14717-14741.